

N° d'ordre : 20

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marc ISTIN

Pharmacien-Chimiste de la Marine

1^{re} Thèse. — Les Esters des Alcools Polyglycériques et des Acides Gras.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté : Emploi des spectres de rayons X à l'étude de la structure des lipides.

Soutenues le — 2 FEV. 1940 — devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. H. BUISSON, Président,

A. TIAN,

L. MARGAILLAN, }

Examineurs.



MARSEILLE

IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainte, 39

1939
1940

N° d'ordre : 20

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE MARSEILLE

pour l'obtention

DU GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marc ISTIN

Pharmacien-Chimiste de la Marine

1^{re} Thèse. — Les Esters des Alcools Polyglycériques et des Acides Gras.

2^{me} Thèse. — Propositions données par la Faculté : Emploi des spectres de rayons X à l'étude de la structure des lipides.

Soutenues le 2 FEV. 1940 devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. H. BUISSON, Président,

A. TIAN,

L. MARGAILLAN, }

Examineurs.

MARSEILLE

IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, Rue Sainte, 39

1939

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences de Marseille

Doyens et Professeurs honoraires : MM. P. RIVALS, A. MARCHAUD.

Professeurs honoraires : MM. M. CAULLERY, Ch. FABRY, A. VAYSSIÈRE,
E. FABRY, J. REPELIN, J. PÉRES, L. HOULÉ,
LEVIGUE, J. COTTE, E. DECROCK.

Doyen : M. G. CORROY.

Assesseur : M. A. TIAN.

Professeurs : MM. H. BUISSON, *Physique Générale*.
P. SÈVE, *Physique Industrielle*.
A. TIAN, *Chimie Générale*.
M. KOLLMANN, *Zoologie Générale*.
H. BIERRY, *Physiologie*.
J. BOSLER, *Astronomie*.
E. TRAYNARD, *Calcul Différentiel et Intégral*.
L. MARGAILLAN, *Chimie Industrielle*.
G. CORROY, *Géologie et Minéralogie*.
P. CHOUX, *Botanique Générale*.
E. RAYMOND, *Chimie*.
R. THIRY, *Mécanique Rationnelle et Appliquée*.

Maîtres de Conférences : MM. F. MARTY, *Mathématiques*.
H. PRAT, *Biologie Végétale*.
J. VALENSI, *Mécanique des Fluides*.
G. PETIT, *Biologie Animale*.
C. JAUSSERAN, *Physique P.C.B.*

Chargé de cours complémentaire : M. G. DENIZOT, *Géographie physiq.
et Géologie appliquée*

Chargé de Conférences : M. R. PADOVA, *Chimie*.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. E. MEISSONNIER, L. LAURENT,
F. VAN GAVER.

Chargé de cours honoraire : M. F. CHANCEL.

Secrétaire : M. A. CASTELLA.



Marc ISTIN

LES ESTERS DES ALCOOLS
POLYGLYCÉRIQUES
ET DES ACIDES GRAS

A mes parents ; à ma femme ; à mes fils **Jacques, Michel, François**
et **Jean**.

A Monsieur le Médecin en Chef Charles **Hederer**.

A Monsieur le Capitaine de frégate Léon **Masse**.

A Monsieur François **Canac**.

Au personnel de mon laboratoire ; à Monsieur Joseph **Rosello**,
mon excellent collaborateur et ami.

A Monsieur Louis **Margaillan**, Professeur à la Faculté des Sciences
de Marseille.

En hommage d'affectueux respect.

On doit tendre avec effort à
l'infailibilité sans y prétendre.

MALEBRANCHE.

(cité en épigraphe par Chevreul : Recherches
sur les corps gras d'origine animale).

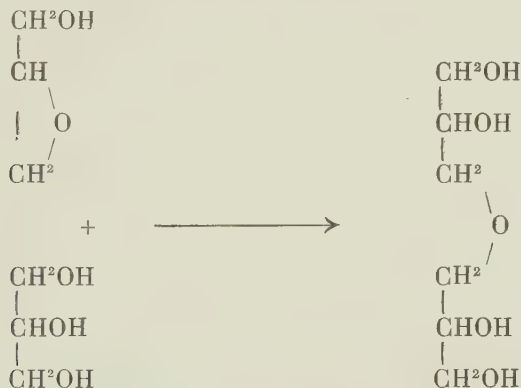


Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

L'étude des alcools polyglycériques, intéressants au point de vue industriel, a donné lieu, depuis trente ans, à de nombreux travaux, tant en France qu'à l'étranger. Avant de les passer rapidement en revue, qu'il nous soit permis d'indiquer quelle contribution importante a apporté à l'étude de cette question le Laboratoire des matières grasses, rattaché à la Faculté des sciences de Marseille.

Si le premier de ces corps, l'alcool diglycérique, fut entrevu par WILL (1), en 1907, c'est à NIVIÈRE (2) que l'on doit de l'avoir caractérisé avec précision : dans sa thèse de doctorat ès-sciences, il décrivait en effet l'alcool diglycérique normal, à chaîne droite, obtenu par l'action du glycide sur la glycérine :



Après lui, quelques travaux traitèrent des alcools polyglycériques, mais il faut arriver aux recherches de RANGIER (3) pour avoir la première vue d'ensemble de la question. Cette étude, entreprise sur les conseils de M. MARGAILLAN, conduisit en effet RANGIER

(1) WILL, Centralblatt, t. II, 1907, p. 199, et 1908, p. 120.

(2) NIVIÈRE, Thèse de doctorat ès-sciences de l'Université d'Aix-Marseille, 1913.

(3) RANGIER, Thèse de doctorat ès-sciences physiques de la Faculté des Sciences de Paris (Paris, 1930).

à préparer et à décrire les produits de condensation de la glycérine jusqu'à l'alcool heptaglycérique inclus. Il obtint également, chemin faisant, les esters acétiques de ces alcools, et son travail, particulièrement consciencieux, fournissait une base ferme aux études futures.

Par ailleurs, quelques auteurs se sont intéressés à la polymérisation de la glycérine, et certains ont signalé des phénomènes du même ordre observés au cours de travaux relatifs aux polymérisations dans les matières grasses : bien peu d'entre eux se sont attachés à dégager l'aspect chimique de la question ; en général les produits de condensation sont utilisés directement dans l'industrie, sans qu'il soit question de séparer leurs divers constituants. Nous citerons cependant quelques-uns de ces travaux.

HENKEL (1) obtient le diglycérol par chauffage de la glycérine en présence d'oxyde de thallium, thorium ou magnésium, avec ou sans addition d'un accélérateur tel que l'acétate de soude. Il fait passer dans le liquide un courant de gaz neutre.

En chauffant de la glycérine commerciale à 290-295° au réfrigérant à reflux, CLAESSEN (2) aurait obtenu de 55 à 65 % de diglycérine distillant entre 245 et 250° sous une pression de 8 à 10 mm. de mercure.

Selon un brevet américain (3), il est possible d'arriver au même résultat en chauffant le glycérol à 280°, en présence de soude.

Un certain nombre d'autres auteurs, cités par RANGIER, indiquent des procédés de préparation des dérivés de condensation de la glycérine, mais comme il s'agit d'autres produits que l'alcool diglycérique de NIVIÈRE, nous ne nous y arrêtons pas.

Lorsque des nécessités techniques nous ont amené à nous intéresser aux polyglycérines, nous n'avons pu mieux faire que de prendre pour base l'étude de RANGIER, dont nous avons d'ailleurs été l'élève, puis l'interne, à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux. M. MARGAILLAN a bien voulu être notre guide quand nous avons abordé l'étude des esters gras des alcools di et triglycériques, étude qui nous a tout d'abord amené à rechercher une méthode pratique de préparation de ces alcools. Ce travail représente donc la suite logique des recherches de NIVIÈRE et de RANGIER.

(1) HENKEL, brevet anglais N° 265.146 (1926).

(2) CLAESSEN. D. R. P. N° 181.754.

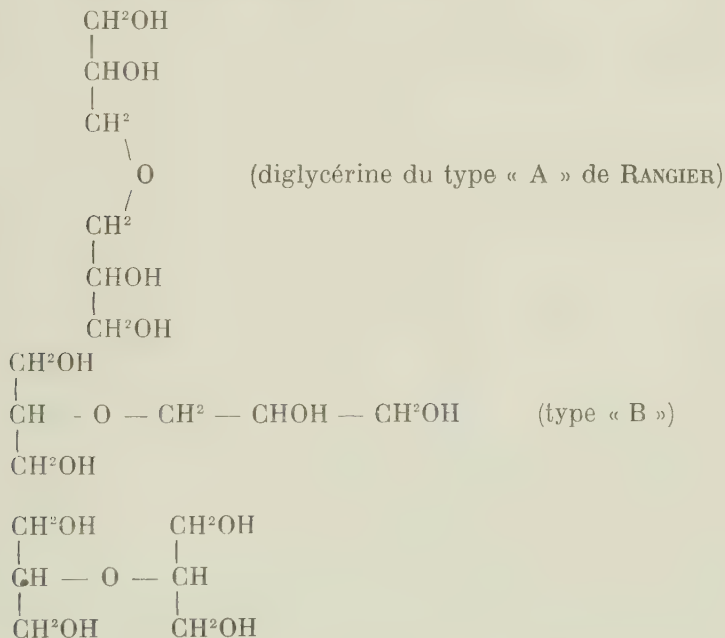
(3) HILBERT. Brevet U. S. 126.467 (1912).

LES ALCOOLS POLYGLYCERIQUES AVANT RANGIER

On définit sous le terme général de *polyglycérines*, (*polyglycérols*, ou *alcools polyglycériques*), les produits qui résultent de la condensation de deux ou plusieurs molécules de glycérine, avec élimination d'eau.

Dans le cas le plus simple, où la réaction ne se produit qu'entre deux molécules de glycérine, on peut prévoir la formation de composés nouveaux avec élimination d'une, deux ou trois molécules d'eau. Des isomères peuvent de plus se produire. On obtient alors les corps répondant aux formules suivantes :

- 1) **Elimination d'une molécule d'eau** : trois formules possibles :



Ce dernier corps ne semble pas avoir été obtenu, ou tout au moins isolé.

- 2) **Elimination de deux molécules d'eau** : ici encore, il peut exister des isomères ayant même formule brute :



La première polyglycérine connue, la *glycéryline*, préparée par BERTHELOT, appartiendrait à ce type. Il en est de même de l'alcool diglycérique cristallisé, étudié par RANGIER, et auquel il attribue une formule hétérocyclique.

3) **Elimination de trois molécules d'eau.** La formule brute devient :



et, ici encore, les formes isomériques sont nombreuses. Sans passer ces différents corps en revue, nous nous bornerons à signaler qu'ils ont été successivement étudiés par GEGERFELT (1), TOLLENS (2), ZOTTA (3), SILVA (4), et enfin STOEHR (5).

On voit donc que la théorie permet de prévoir un grand nombre de diglycérines, et un nombre encore plus grand de polyglycérines. Notre intention étant simplement d'étudier quelques matières grasses dérivées, nous prendrons comme point de départ les alcools di et triglycérique du type « A », bien décrits par RANGIER, et qu'il est facile d'obtenir sous un état suffisant de pureté.

LES ALCOOLS DI ET TRIGLYCERIQUE DU TYPE « A »

Nous indiquerons le mode de préparation employé par RANGIER, ainsi que les caractères d'identification de ces corps.

1) **Préparation.** — RANGIER effectue la condensation de la glycérine par chauffage en présence d'acétate de soude servant de catalyseur (6). Les meilleures conditions sont les suivantes :

La glycérine, à laquelle on ajoute 2 pour 100 d'acétate de soude fondu, est chauffée au bain de sable dans un ballon à long col, muni d'une tubulure latérale. Le ballon est fermé par un bouchon de liège percé de deux trous : le premier laisse passer un tube, effilé à l'une de ses extrémités, qui plonge au fond du ballon ; cette tubulure assure l'arrivée d'un gaz inerte, en l'espèce du gaz carbonique ; par l'autre orifice un thermomètre plonge dans le liquide dont il indique la température. L'extrémité libre de la tubulure latérale, effilée, débouche à l'intérieur d'une éprouvette

(1) GEGERFELT, Berichte, 1871, p. 919.

(2) TOLLENS, Berichte, 1872, p. 68.

(3) ZOTTA, Liebig's Ann. suppl. VIII, p. 254.

(4) SILVA, Comptes rendus, t. 93, 1881, p. 418.

(5) STOEHR, J. prakt. chem., 2^e série, t. 55, 1891, p. 78.

(6) Ce procédé avait déjà été employé au laboratoire des matières grasses de la Faculté des Sciences de Marseille par M. MARGAILLAN, M. CHARITE et Mlle COURSANGE.

graduée, refroidie dans de l'eau glacée ; c'est le tube de condensation. Entre le ballon et l'éprouvette, un papillon de papier filtre, placé sur ce tube et maintenu humide, sert de premier réfrigérant.

On opère sur 100 gr. ou au plus 200 gr. de glycérine. Dans ces conditions, le rendement maximum en alcool diglycérique paraît être obtenu par chauffage à 265°, pendant environ trente minutes.

La condensation terminée, il faut séparer les constituants du liquide visqueux obtenu. RANGIER tenta d'abord de distiller le mélange, sans y parvenir par suite de la formation de mousses abondantes. Il nous paraît plausible d'attribuer cette production de mousse à la présence d'acétate de soude, sel d'un acide de la série grasse, qui, dans un milieu à forte viscosité, se comporte comme un véritable savon. Cet inconvénient a conduit RANGIER à rechercher *une méthode chimique de séparation*.

Les polyglycérines obtenues sont chauffées dans un ballon « Pyrex », au réfrigérant ascendant, en faisant tomber goutte à goutte dans le liquide de l'anhydride acétique (on utilise 350 gr. d'anhydride pour 100 gr. de produit, et l'opération dure trois heures). Le mélange d'acide et d'anhydride en excès est ensuite chassé par distillation à la pression ordinaire ; on sépare ensuite les acétines sous 15 mm. de pression et une rectification ultérieure permet de les obtenir plus pures.

L'acétine considérée est ensuite saponifiée au bain-marie, par la quantité nécessaire de baryte hydratée (plus un excès de 10 pour 100). Il est utile d'ajouter également une petite quantité d'eau distillée. Au bout de quelques heures (trois à cinq), on cesse le chauffage et on laisse reposer. Le liquide contient, en solution, l'alcool polyglycérique à préparer, de l'acétate de baryum, et de la baryte en excès. On y fait passer un courant de gaz carbonique pour précipiter la baryte libre ; on filtre, on lave le précipité en unissant les eaux de lavage au filtratum. La solution obtenue est évaporée au bain-marie dans un cristallisateur ; il se dépose des cristaux d'acétate de baryum. On dessèche dans le vide en présence d'acide sulfurique, puis la masse cristalline est traitée par l'alcool bouillant. En réunissant les alcools de lavage, on obtient une liqueur claire qui contient encore une petite quantité d'acétate de baryum. Pour s'en débarrasser, on chauffe au bain-marie, et l'on ajoute goutte à goutte, en agitant, une solution d'acide sulfurique à 50 pour 100 jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise plus de précipité.

On filtre alors après refroidissement, en lavant plusieurs fois le précipité à l'alcool bouillant, et l'on réunit le filtratum aux alcools de lavage. La solution contient, à ce moment l'alcool polyglycérique associé à des traces d'acide sulfurique et d'acide acétique, que la distillation d'abord au bain-marie, puis dans le vide à 100°, ne permet pas d'éliminer : on peut en tous cas chasser ainsi l'alcool, l'éther acétique, et la plus grande partie de l'acide acétique.

Au cours d'une dernière opération, l'alcool polyglycérique, repris par l'alcool, est agité avec de la litharge puis filtré ; le précipité de sulfate de plomb est lavé à l'alcool, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipité le plomb dissous à l'état de sulfure. On filtre, on lave le précipité à l'alcool, et on évapore les liqueurs obtenues. Si elles sont colorées, il suffit de les agiter avec un peu de noir et de filtrer ; on dessèche ensuite l'alcool polyglycérique obtenu dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique.

Nous avons tenu à donner ce mode opératoire dans tous ses détails pour montrer les difficultés que présente l'obtention, par la méthode de RANGIER, de petites quantités d'alcools polyglycériques : le rendement maximum en alcool diglycérique est par exemple de l'ordre de 20 gr. pour 100 gr. de glycérine, soit pour une opération, au plus 40 gr., sans tenir compte des pertes.

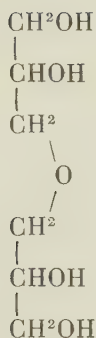
Il nous est apparu que la première tâche à entreprendre était de mettre au point un procédé simple et pratique de préparation des alcools polyglycériques. Cette étude n'a pour le moment été couronnée de succès que dans le cas des alcools di et tri-glycériques. Nous avons également obtenu de l'alcool tétraglycérique, mais en petite quantité. Les essais effectués, ainsi que les résultats obtenus, feront l'objet de la première partie de notre travail.

2) **Propriétés.** — Nous donnons ci-après les caractères d'identification des alcools di et triglycérique (d'après RANGIER), ainsi qu'un aperçu de leurs propriétés déjà connues.

ALCOOL DIGLYCERIQUE (type « A »)

Poids moléculaire	166
Composition centésimale	
Carbone	43,37
Oxygène	48,20
Hydrogène	8,43
	100,00

Formule :



Densité :

$$d(18^\circ 5) = 1,278$$

Indice de réfraction :

$$n(18^\circ 5) = 1,489$$

— liquide très visqueux, très hygroscopique et de saveur sucrée ; très soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et insoluble dans l'éther, le benzène, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

— il se décompose facilement sous l'action de la chaleur, et les produits de décomposition sentent fortement l'acroléine.

— selon RANGIER, il n'est enfin pas distillable dans le vide, et se décompose rapidement avec production de vapeur d'eau, en laissant un résidu solide, hygroscopique, et de saveur sucrée. (Nous dirons dès maintenant qu'il nous a été relativement facile de le distiller).

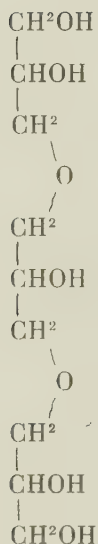
ALCOOL TRIGLYCERIQUE (type « A »)

Poids moléculaire 240

Composition centésimale :

Carbone	45,00
Oxygène	46,67
Hydrogène	8,33
	100,00

Formule :



Densité :

$$d(18^\circ 5) = 1,281$$

Indice de réfraction :

$$n(18^\circ 5) = 1,483$$

— gelée épaisse, de saveur sucrée, très hygroscopique. Soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique ; insoluble dans le benzène, l'éther, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

la chaleur le décompose facilement.

BUT ET PLAN DE CETTE ETUDE

Notre but principal, lorsque nous avons entrepris ce travail, devait être l'étude d'un certain nombre d'esters obtenus par action, dans des conditions convenables, des acides gras supérieurs sur les alcools di et triglycérique. Nous avons négligé les premiers termes de la série ; RANGIER a effectué une étude assez complète des acétines, et il nous est apparu d'autre part que leur parenté avec les matières grasses naturelles donnerait aux laurines, palmitines et stéarines dérivées des polyglycérols un intérêt particulier. Nous y avons joint les oléines pour les mêmes raisons.

Nous ne pensions cependant pas obtenir les résultats exposés à la fin de ce travail, et qui, croyons-nous, jettent un jour nouveau sur les modifications que la chaleur fait subir tant aux glycérides de synthèse qu'aux matières grasses naturelles.

Le plan de notre travail sera le suivant :

Dans une *première partie*, nous exposerons les recherches entreprises pour mettre au point une méthode commode de préparation des alcools di et triglycérique.

La *deuxième partie* sera consacrée à une étude complémentaire de leurs propriétés physiques et chimiques.

L'exposé des méthodes employées pour obtenir un certain nombre d'esters de ces alcools et des acides gras fera l'objet de la *troisième partie*.

Enfin une *quatrième partie* sera consacrée à la discussion des résultats obtenus et à l'exposé des recherches expérimentales complémentaires relatives au processus de « polymérisation des huiles .»

PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT D'UNE METHODE NOUVELLE DE PREPARATION DES ALCOOLS DI ET TRIGLYCERIQUE

CHAPITRE I

Etude d'une méthode pratique d'obtention des alcools polyglycériques

La catalyse à l'acétate de soude. — Tentatives de distillation des polyglycérines. — La catalyse au sulfate de soude. — Essai d'autres catalyseurs. — Résultats obtenus.

Nos premières tentatives de préparation de l'alcool diglycérique, effectuées suivant le procédé de RANGIER décrit dans l'introduction, nous avaient montré les difficultés pratiques d'emploi de cette méthode, et nous avons rapidement essayé de remplacer les opérations chimiques délicates et nombreuses qu'elle comporte par une technique physique, aussi simple que possible, permettant de séparer les divers constituants du mélange obtenu au cours de la condensation de la glycérine.

En pareil cas, la distillation fractionnée vient immédiatement à l'esprit, et malgré l'échec de notre prédécesseur, nous avons dirigé nos efforts en ce sens. D'après ses observations, deux difficultés principales se présentent au cours de cette opération :

- a) une mousse extrêmement gênante envahit les appareils ;
- b) les alcools polyglycériques sont décomposés par la chaleur.

Nous avons tout d'abord condensé la glycérine en présence d'acétate de soude : nous avons chauffé à 245° 1 kg. de glycérine, additionné de 2 pour 100 d'acétate de soude, jusqu'à obtenir un

mélange d'indice de réfraction $n(18^\circ) = 1,481$. L'opération était effectuée en atmosphère d'azote, et l'agitation du liquide obtenue par barbotage de ce gaz. Une première remarque s'imposa dès les premiers essais :

— si, cessant de chauffer, on laisse refroidir lentement le ballon sans arrêter le courant gazeux, le barbotage d'azote ne produit au début aucune mousse persistante : les bulles de gaz viennent crever à la surface du liquide. Il n'en est plus de même lorsque la température a fortement baissé : vers 100° , les bulles se maintiennent à la surface et la mousse envahit le ballon. *On pouvait donc en tirer une conclusion : l'augmentation de fluidité due à une élévation de température diminue la propension à former des mousses, et l'on a en tous cas intérêt, au cours d'une distillation dans le vide, à élever la température avant de mettre en route l'aspiration.*

Les distillations effectuées dans ces conditions ne donnèrent cependant aucun résultat ; l'acétate de soude présent dans le liquide cristallisait, et il se produisait de forts soubressauts, rendant l'opération impossible. Il était donc nécessaire d'éliminer ce sel.

Elimination de l'acétate de soude

La simple filtration à chaud se révéla insuffisante, et nous avons cherché à transformer l'acétate de soude en un composé insoluble, ou tout au moins peu soluble dans la glycérine. Dans ce but, le liquide était traité par la quantité théorique nécessaire d'acide sulfurique, dilué au quart. Après élimination de l'eau et de l'acide acétique par distillation sous pression réduite on obtient, dans ces conditions, un précipité de sulfate de sodium, d'aspect gélatineux, que l'on peut séparer, d'ailleurs avec difficulté, à l'entonnoir de BUCHNER, ou, un peu plus facilement, à l'essoreuse.

Distillation des polyglycérines

Le liquide visqueux que l'on obtient alors peut être soumis à la distillation. Nous avons d'abord employé un ballon à distiller ordinaire, de 100 cm³, bouché au liège ; le bouchon était percé d'un trou à travers lequel un tube de verre effilé plongeait jusqu'au fond du ballon, permettant ainsi de faire arriver un léger courant d'azote dans le liquide. La tubulure latérale était reliée

à un séparateur de DELABY et CHARONNAT. L'aspiration, produite par une trompe à eau, permettait d'obtenir dans l'appareil une pression d'environ 15 mm. de mercure.

Dans ces conditions, la séparation de la glycérine s'effectue de façon parfaite à une température voisine de 170-175°. La température monte ensuite lentement et atteint, vers 265°, un point fixe qui correspond au passage de l'alcool diglycérique.

La surchauffe est d'ailleurs exagérée, et des fumées blanches apparaissent rapidement dans le ballon, tandis que la température baisse et que la pression tombe : la décomposition devient bientôt trop rapide et ne permet pas une séparation intéressante. Pour éviter ce phénomène, il nous a paru nécessaire de réduire la température de chauffage, en abaissant la pression dans l'appareil à distiller. Le remplacement de la trompe à eau par une pompe à palettes, tournant dans l'huile, nous a permis de réduire cette pression aux alentours de 2 à 3 mm. de mercure au début de la distillation, à environ 1 mm. lorsque, l'eau et la glycérine étant éliminées, les alcools di et tri-glycérique passent.

Nous avons par la suite apporté de nombreuses modifications à ce mode opératoire :

— emploi d'un ballon de VIGREUX, possédant un renflement à la base du col, ce qui atténue, surtout au début de la distillation la gêne due à la mousse, sans toutefois l'éviter complètement. Ce ballon possède également une courte colonne à rectifier (quatre étages de huit pointes).

— suppression du barbotage de gaz inerte (azote) ; l'expérience nous a en effet montré que la distillation se produisait généralement sans soubressauts trop gênants, à condition d'introduire dans le liquide quelques perles de verre.

Ce procédé nous a permis d'obtenir de l'alcool diglycérique parfaitement limpide, et répondant aux caractères d'identification donnés dans l'introduction. Il possède toutefois une légère coloration jaunâtre que l'on peut éliminer par un traitement au noir décolorant, suivi de filtration.

Nous avons également obtenu de l'alcool triglycérique, mais assez fortement coloré. Nous avons donc la preuve qu'il était possible de séparer par distillation les premiers termes de la série des polyglycérines, mais l'opération restait assez délicate, et nous fûmes conduit à modifier notre procédé de condensation.

La catalyse au sulfate de soude

Au cours des opérations précédentes, il nous avait semblé remarquer un phénomène curieux :

La filtration des polyglycérines est une opération lente, et le ballon contenant le liquide chargé de sulfate de soude est maintenu, pendant un temps assez long, à une température voisine de 100°. Il nous sembla, ce que nous n'avons d'ailleurs pas contrôlé, que les dernières portions filtrées, plus visqueuses, contenaient plus d'alcool diglycérique que les premières. Ce chauffage prolongé avait aussi pour effet de rendre le précipité de sulfate de soude, primitivement d'aspect gélatineux et difficile à filtrer, « plus lourd » ; il devenait possible au bout de quelques jours de le séparer par simple décantation.

Nous avons par suite tenté de condenser la glycérine, *en utilisant le sulfate de soude anhydre comme catalyseur*.

Le mode opératoire reste le même que dans le procédé à l'acétate de soude : la glycérine, placée dans un ballon à long col et à tubulure latérale, est chauffée en présence de 5 pour 100 de sulfate de soude anhydre (1). On fait passer à travers le liquide un courant d'azote assez rapide, de façon à assurer à la fois l'élimination de l'eau formée, et une bonne répartition dans toute la masse du sulfate de soude insoluble.

Nous avons pu traiter, en une seule opération, 3 kg. de glycérine. Au bout d'environ 15 heures de chauffage, l'indice de réfraction est voisin de 1,481 à 18°, ce qui correspond à l'élimination d'environ 200 cc. d'eau. Il n'est pas indiqué de pousser plus loin la condensation qui conduirait à la production d'alcools polyglycériques supérieurs, très difficiles à séparer.

Le liquide finalement obtenu, moins coloré que celui fourni par la catalyse à l'acétate, peut être décanté après quelques minutes de repos et distillé directement.

Essai d'autres catalyseurs

Il est difficile d'émettre une hypothèse vérifiable qui explique le mécanisme de la catalyse par le sulfate de soude ; on peut penser, ainsi d'ailleurs que dans le cas de l'acétate de soude, qu'il y a déshydratation et réhydratation successives du sel. En ce cas,

(1) On peut aussi employer du sulfate de soude cristallisé, mais la durée du chauffage est prolongée du temps nécessaire pour éliminer l'eau de cristallisation.

l'emploi d'autres corps hygroscopiques devrait permettre d'obtenir le même résultat. La démonstration serait particulièrement nette s'il était possible d'employer un déshydratant chimiquement inerte.

Nous avons essayé d'utiliser le gel de silice, et nous avons pu obtenir une condensation notable. Le procédé ne présente d'ailleurs qu'un intérêt théorique, car le gel de silice gonfle, et tout le liquide se prend en gelée si le chauffage est prolongé. En employant la diatomite, silice fossile très divisée, mais à structure non colloïdale, ce phénomène ne se produit pas. Il est alors possible d'obtenir une condensation assez poussée ; la séparation du liquide et du catalyseur par filtration est toutefois difficile, et le sulfate de soude reste pour nous le réactif de choix, car bien que la condensation soit lente, et en particulier plus lente qu'avec l'acétate de soude, la possibilité de distiller directement, sans longues opérations chimiques, rend le procédé très pratique.

D'autres sels pourraient à coup sûr être utilisés ; une foule de catalyseurs facilitent la déshydratation de la glycérine, avec d'ailleurs des résultats chimiques divers (1). Nous n'avons pour notre part, outre les corps cités plus haut, employé que le nitrate de cobalt, avec succès, mais avec cet inconvénient qu'au terme de la condensation la séparation du sel est plus difficile que dans le cas du sulfate de soude.

La distillation sous vide poussé

Pour atténuer encore la décomposition, nous avons cherché à améliorer le vide dans l'appareil à distiller. L'emploi de la trompe à vapeur de mercure, ou d'une pompe mécanique à vide moléculaire, en abaissant la température de chauffage, nous a permis d'obtenir sans décomposition jusqu'à de petites quantités d'alcool tétraglycérique. Pour faciliter l'opération, nous effectuons une séparation préalable avec l'aide d'un appareil spécial, décrit dans le chapitre suivant. Le tableau I donne les températures de distillation des corps étudiés pour différentes pressions.

(1) Les catalyseurs que nous avons utilisés au cours de nos expériences n'ont jamais conduit à la production d'acroléine. Des quantités importantes de glycérine ont pu être chauffées à des températures allant jusqu'à 270° sans produire de vapeurs irritantes. Ceci doit être attribué au faible caractère déshydratant des corps employés. Le sulfate de soude, par exemple, ou les sels de cobalt, qui perdent spontanément à l'air sec une partie de leur eau de cristallisation ne peuvent être comparés au bisulfate de potasse utilisé pour préparer l'acroléine, et qui se comporte comme un mélange d'acide sulfurique et de sulfate neutre.

TABLEAU DES TEMPERATURES DE DISTILLATION
DES DERIVES DE CONDENSATION DE LA GLYCERINE

Appareil employé	Trompe à eau	Pompe rotative à palettes tournant dans l'huile	Trompe à vapeur de mercure
Pression obtenue	14-15 mm	2-3 mm	moins de 1 mm
	Températures de passage à la distillation		
Glycérine	170-175°	145-150°	125-130°
Alcool diglycérique..	265-270°	225-230°	200-205°
Alcool triglycérique.	décomposé	265-275°	240-245°
Alcool tétraglycéri- que	décomposé	décomposé	275-285°

CHAPITRE II

Méthode de préparation des alcools di, tri, et tétraglycérique

**Condensation de la glycérine. — Séparation des polyglycérols. —
La distillation moléculaire. — La distillation sous vide poussé. —
Décoloration des alcools obtenus.**

La méthode de préparation que nous proposons comprend deux temps :

- 1° Condensation de la glycérine ;
- 2° Séparation des alcools di, tri et tétraglycérique par distillation fractionnée.

CONDENSATION DE LA GLYCERINE

La glycérine est placée dans un ballon à long col, muni d'une tubulure latérale, avec 5 pour 100 de son poids de sulfate de soude anhydre. On peut partir de n'importe quelle glycérine pure du commerce, quelle que soit son hydratation : avec une glycérine à bas titre l'opération durera évidemment un peu plus longtemps, mais le même résultat sera atteint.

Un tube plongeur permet de faire arriver au fond du ballon un courant rapide d'azote, qui assure le brassage du mélange et l'élimination de l'eau produite.

Le ballon est chauffé au bain d'air à une température convenablement choisie. De même que lorsqu'on emploie l'acétate de soude comme catalyseur, l'élévation de température accélère la condensation, mais produit en même temps une modification des proportions des différents constituants du mélange final : à haute température, on obtient surtout les alcools supérieurs, qu'il est impossible de séparer. Le meilleur rendement en alcool diglycérique est obtenu à 245° ; il peut alors atteindre 25 pour 100.

Dans la pratique, on suit la condensation au réfractomètre et on arrête l'opération lorsque l'indice de réfraction à 18° atteint

environ 1,482. Le liquide, très visqueux, est de couleur jaunâtre, et présente en lumière ultra-violette une magnifique fluorescence verte. A chauffage égal, la coloration est beaucoup moins accusée que par le procédé à l'acétate de soude.

Nous traitons généralement deux kilogrammes de glycérine dans chaque opération, mais la méthode serait facilement appliquée à de plus grandes quantités, si l'on pouvait chauffer d'une façon suivie. Un temps notable est perdu au début de chaque période de chauffe, pour amener le liquide à 245° ; comme l'opération dure au total environ 40 heures à cette température, elle exige bien près de deux semaines dans les conditions de travail d'un laboratoire, où une surveillance continue est souvent impossible à établir.

Le liquide visqueux obtenu par le procédé ci-dessus est séparé du sulfate de soude par décantation et traité comme suit.

SEPARATION DES ALCOOLS POLYGLYCERIQUES

Nous employons successivement deux procédés de séparation pour obtenir les trois premiers alcools de la série. Au cours d'une première opération, nous séparons d'une part les alcools supérieurs, et d'autre part un mélange de glycérine et de ces trois alcools : nous utilisons dans ce but une méthode rappelant ce que l'on appelle aux Etats-Unis la « distillation moléculaire » ; le mélange ainsi obtenu est ensuite soumis au fractionnement, d'abord par distillation moléculaire, puis par distillation dans un ballon, suivant la technique ordinaire.

La distillation moléculaire

Notre appareil dérive de celui que décrit HICKMAN (1), et qu'il utilise pour séparer, par distillation, la vitamine « D » de l'huile de foie de morue. Il comprend essentiellement une colonne cylindrique en verre Pyrex, creuse, terminée en pointe à son extrémité inférieure, et dans laquelle est placée une résistance chauffante. Longue d'environ 25 cm., la colonne porte, soudée sur sa surface externe, une spirale de verre dont les spires, écartées d'environ 1 cm., se déroulent de l'extrémité supérieure jusqu'à la pointe fermée ; elle est placée au centre d'une enceinte de verre, cylindrique, dans laquelle une trompe à vapeur de mercure maintient un vide poussé (voir fig. 1).

(1) HICKMAN, Industrial and engineering chemistry, sept. 1937, p. 968.

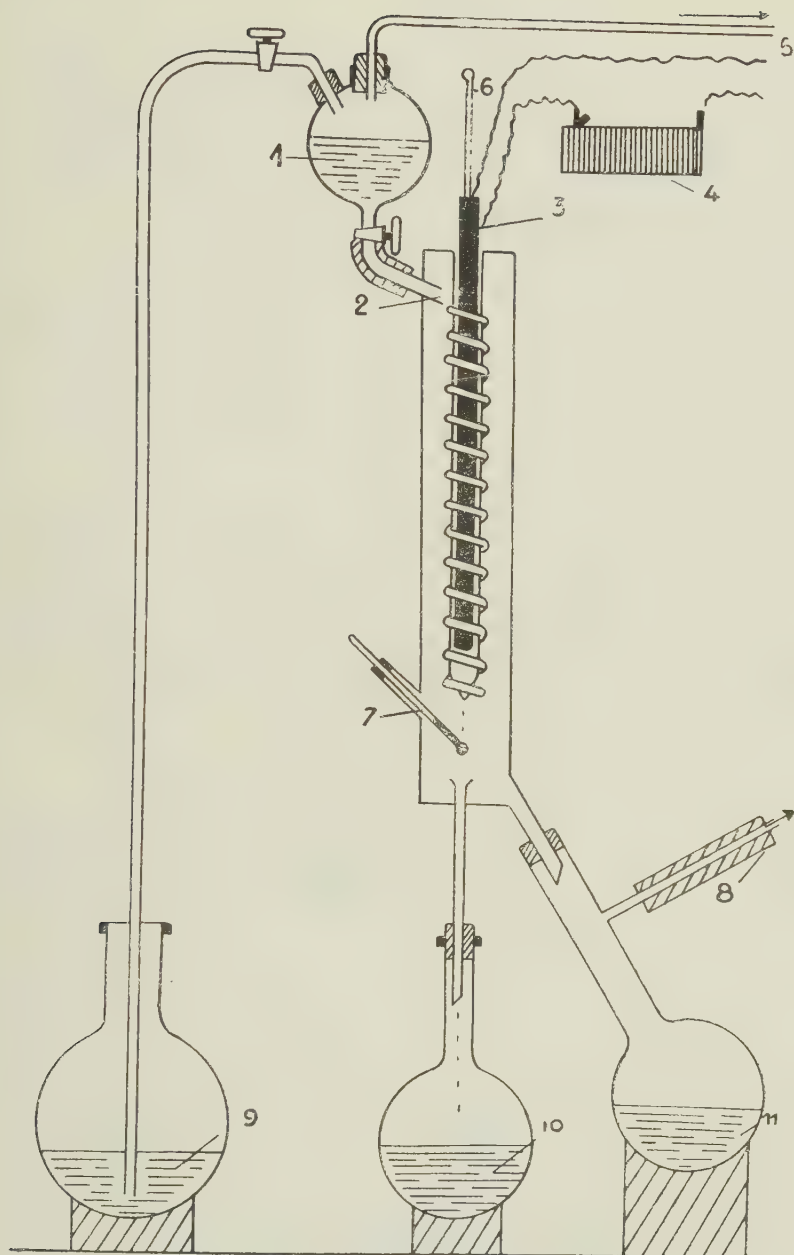


Figure 1 — Appareil à distillation moléculaire.

(1) Ballon dégazeur ; (2) Arrivée du liquide ; (3) Colonne chauffante ;
 (4) Rhéostat ; (5) Vide préliminaire ; (6) (7) Thermomètres ; (8) Vide
 poussé ; (9) Liquide à distiller ; (10) Résidu ; (11) Distillat.

Le liquide à distiller arrive, par un tube à robinet, à la partie supérieure de la spirale ; pour un réglage convenable du débit et de la température, les parties les plus volatiles se vaporisent, et vont se condenser sur la paroi froide extérieure. Les produits condensés s'écoulent dans un récipient par un ajustage spécial, tandis que la partie non distillée tombe goutte à goutte de la pointe de la colonne chauffante dans un second vase.

Le liquide est chauffé au préalable dans un ballon relié à une trompe à eau, ce qui lui donne une fluidité plus grande, et permet d'effectuer des séparations sans qu'il soit besoin d'un chauffage prolongé : on évite ainsi les risques de décomposition ; il nous a donné entière satisfaction, ce qui doit, pour une part, être attribué à sa bonne construction due au maître-verrier CROIZAT, de Marseille.

En réglant convenablement débit et chauffage, on peut donc ainsi effectuer avec le minimum de surveillance une première séparation des produits de la condensation, et éliminer par exemple les alcools supérieurs à gros poids moléculaire. On peut aussi, en prenant des précautions, séparer la glycérine des termes suivants de la série, ou ces termes entre eux. La dernière rectification sera toujours effectuée dans un ballon à distiller.

La distillation sous vide poussé

Au lieu d'opérer comme ci-dessus, on peut soumettre directement le liquide de condensation, séparé du sulfate de soude par décantation, à la distillation fractionnée dans le vide cathodique.

L'appareil à distiller comprend :

- un ballon de VIGREUX, muni d'une courte colonne à rectifier (un seul rang de pointe).
- le séparateur de DELABY et CHARONNAT.
- une trompe à vapeur de mercure (modèle de VIGREUX).
- une pompe à palettes qui donne le vide préliminaire.

Comme les trompes à vapeur de mercure ont un débit assez faible, il sera nécessaire de conduire la distillation assez lentement, — une goutte toutes les deux à trois secondes. Si cette précaution n'était pas prise, le torrent de vapeur produit ferait monter la pression dans l'appareil et on perdrait ainsi le bénéfice

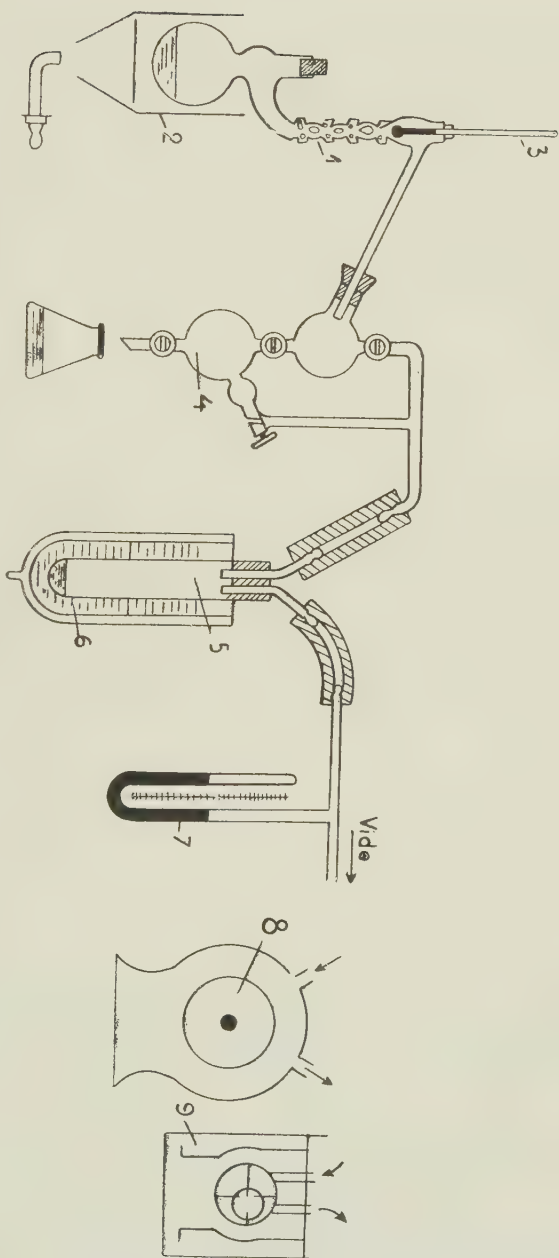


Figure 2. — Distillation des polyglycerines.

(1) Ballon de Vigreux ; (2) Bain d'air ; (3) Thermomètre ; (4) Séparateur ; (5) Tube réfrigéré ; (6) Mélange réfrigérant ; (7) Manomètre ; (8) Pompe Holweck ; (9) Pompe à palettes.

du vide poussé. Il n'y a d'ailleurs intérêt à employer cette technique que pour la rectification des alcools di et triglycérique et l'obtention, possible avec des produits clairs, de petites quantités d'alcool tétraglycérique.

Au cours de nos derniers essais, la trompe à vapeur de mercure dont nous disposions, de trop faible débit, a été remplacée par une pompe HOLWECK. Nous avons également ajouté, pour améliorer le vide, un réfrigérant constitué par une ampoule plongée dans un vase de DEWAR, et refroidie par le mélange neige carbonique-acétone à température voisine de 80° au-dessous de zéro (1).

DECOLORATION DES CORPS OBTENUS

On peut obtenir des alcools polyglycériques à peu près incolores, en les traitant (ainsi que la glycérine d'ailleurs) au noir décolorant. Le « noir diamant », fabriqué par la « Société française des glycérines » nous a donné à ce point de vue toute satisfaction.

L'alcool est dilué dans trois à quatre fois son volume d'eau distillée, puis traité à froid par le décolorant. Après quelques heures de contact, on filtre ; en cas de besoin, on recommencera l'opération. Le liquide est ensuite évaporé à chaud, puis complètement privé d'eau dans le vide en présence d'anhydride phosphorique.

Si le liquide décoloré est louche, ce qui se produit quelquefois, il sera facile d'y parer en le faisant bouillir quelques instants avant concentration avec une petite quantité de pâte à papier. On décantera et on filtrera la liqueur surnageante.

Les procédés précédents nous ont permis de préparer au laboratoire environ 20 kg. d'alcool diglycérique, quelques centaines de grammes d'alcool triglycérique et de petites quantités d'alcool tétraglycérique. Il ne nous paraît pas inutile d'ajouter que les techniques employées sont, malgré leur apparente simplicité, d'un emploi délicat. La distillation sous vide poussé, en particulier, exige des précautions multiples et une mise au point au cours de laquelle chaque détail a son importance : choix des bouchons,

(1) La température à laquelle passe la glycérine fournit un procédé simple de vérification du vide obtenu. Il suffit de se reporter aux chiffres donnés par les auteurs, et que l'on trouve réunis en tableau dans les traités spéciaux.

choix du lut (1), vérification de l'étanchéité des appareils et des canalisations. (Nous avons à plusieurs reprises, trouvé des ballons de verre dont les soudures se révélaient poreuses à l'emploi sous vide poussé). Enfin la conduite des opérations exige une certaine habitude, et seul le « tour de main » permet des distillations régulières à température et pression bien réglées.

(1) Les meilleurs bouchons sont à coup sûr les bouchons de liège, que l'on choisira avec soin, souples et sains. L'étanchéité est renforcée en les enduisant, ainsi d'ailleurs que les raccords et les tubes de caoutchouc, avec le lut suivant :

Savon de Marseille	5 gr.
Eau	15 gr.

Le savon est dissous dans l'eau à chaud, puis on ajoute au mélange :

Solution commerciale de silicate de soude	10 cc.
---	--------

On fait bouillir en agitant jusqu'à consistance convenable, on applique à chaud, et on laisse durcir.

Les rodages et les robinets seront enduits de polyglycérine épaisse, très supérieure, pour cet usage particulier, à toutes les graisses à vide.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES ALCOOLS DI ET TRIGLYCERIQUE

Il n'était pas certain, à priori, que le procédé de préparation décrit plus haut nous permettrait d'obtenir les produits décrits par RANGIER. Leur identification s'imposait, et dans ce but, nous avons déterminé quelques-unes de leurs constantes physiques. Nous en avons également fait l'analyse élémentaire. Les résultats obtenus sont donnés ci-après (chapitre III).

Nous avons effectué également un complément d'étude chimique de ces corps, et le chapitre IV donnera le résumé de ces recherches.

CHAPITRE III

Caractères d'identification

Alcool diglycérique : Densité. — Indice de réfraction. — Poids moléculaire. — Réfraction moléculaire. — Tension superficielle. — Viscosité. — Pouvoir rotatoire. — Analyse élémentaire.

Alcool triglycérique Densité. — Indice de réfraction. — Poids moléculaire par cryoscopie. — Réfraction moléculaire. — Tension superficielle. — Viscosité. — Pouvoir rotatoire. — Analyse élémentaire.

Comparaison des propriétés des glycérol, diglycérol et triglycérol.

ALCOOL DIGLYCERIQUE

Densité

Mesurée à la température de 20°, par la méthode du flacon.

Picnomètre plein	64,586
Picnomètre vide	16,505
Poids d'alcool	48,081
Picnomètre plein d'eau	54,0841
Picnomètre vide	16,505
Poids d'eau	37,5791

$$D (20^{\circ}) = \frac{48,081}{37,5791} = 1,279$$

La densité a été vérifiée, sur des quantités plus importantes de liquide, à la balance de MOHR et au densimètre.

Indice de réfraction

Mesuré à la température de 20°, au réfractomètre d'ABBE.

$$n(20^\circ) = 1,489$$

Poids moléculaire par cryoscopie

Nous avons mesuré l'abaissement du point de congélation de l'eau tenant en solution l'alcool diglycérique :

Poids de substance	5,350
Poids de dissolvant	31,215
Teneur pour 100	17,103
Abaissement	1°91
Coefficient d'abaissement	0,1116

D'où :

$$\text{Poids moléculaire } M = \frac{18,5}{0,1116} = 165,7$$

La théorie donne pour l'alcool diglycérique :

$$M = 166$$

Réfraction moléculaire

A titre de vérification, nous avons déterminé le pouvoir réfrigérant moléculaire, en utilisant la formule de LORENZ-LORENTZ :

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Nous avons obtenu le résultat suivant :

$$R_m \text{ trouvée} \dots\dots\dots 37,46 \qquad R_m \text{ calculée} \dots\dots\dots 37,48$$

Tension superficielle

Nous avons utilisé, pour sa mesure, le tensiomètre de LECOMTE du NOUY. Nous avons obtenu :

$$\text{Tension superficielle (à } 20^\circ) = 53 \text{ dynes/cm. (1)}$$

(1) Ce résultat est certainement trop élevé : il est en effet impossible d'effectuer des mesures instantanées, et malgré les précautions prises, nous n'avons pas pu empêcher l'alcool d'absorber de petites quantités d'eau, ce qui modifie le résultat.

Viscosité

Mesurée au viscosimètre d'UBBELOHDE.

Viscosité (à 50°) = 731,6 centipoises.

Pouvoir rotatoire

L'alcool diglycérique, examiné au polarimètre, tant pur (en tube de 10 cm.), qu'en solution aqueuse, ne nous a donné aucune rotation du plan de polarisation.

Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été effectuée par la méthode classique de LIEBIG. Nous donnons ci-dessous les résultats :

Poids de substance	0,4209
CO ²	0,6693
H ² O	0,3179

d'où, en centièmes :

C %	43,39
H %	8,39

La théorie donne 43,33 de carbone et 8,43 d'hydrogène pour cent.

ALCOOL TRIGLYCERIQUE

Densité

Mesurée à la température de 20°, par la méthode du flacon.

Picnomètre plein	62,6078
Picnomètre vide	14,4802
Poids d'alcool	48,1276
Picnomètre plein d'eau	52,0676
Picnomètre vide	14,4802
Poids d'eau	37,5874

$$D (20^{\circ}) = \frac{48,1276}{37,5874} = 1,2805$$

Indice de réfraction

Mesuré à la température de 20°, au réfractomètre d'ABBE.

$$n (20^{\circ}) = 1,493$$

Poids moléculaire par cryoscopie

Nous avons mesuré l'abaissement du point de congélation de l'eau tenant en solution l'alcool triglycérique.

Poids de substance	2,494
Poids de dissolvant	22,395
Teneur pour 100	11,136
Coefficient d'abaissement	0,07723

D'où :

$$\text{Poids moléculaire } M = \frac{18,5}{0,07723} = 239$$

La théorie donne, pour l'alcool triglycérique :

$$M = 240$$

Réfraction moléculaire

R_m trouvée	54,45	R_m calculée	54,50
---------------------	-------	----------------------	-------

Tension superficielle

Nous avons obtenu (1) :

Tension superficielle (à 20°) = 43 dynes/cm.

Viscosité

Viscosité (à 50°) = 1518 centipoises.

Pouvoir rotatoire

L'alcool triglycérique, examiné au polarimètre, en solution aqueuse au dixième, ne nous a donné, sous une épaisseur de 10 cm. aucune rotation du plan de polarisation.

(1) Résultat trop élevé (voir note (1) page 35).

Analyse élémentaire

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus :

Poids de substance	0,4810
CO ²	0,7952
H ² O	0,3620*

d'où, en centièmes :

C %	45,09
H %	8,36

La théorie donne 45,00 de carbone, et 8,33 d'hydrogène.

COMPARAISON DES PROPRIETES DES GLYCEROL DIGLYCEROL ET TRIGLYCEROL

Nous réunissons ci-dessous, en un même tableau, les principales constantes physiques des trois premiers termes de la série des glycérides.

Propriétés	Glycérol	Diglycérol	Triglycérol
Poids moléculaire	92	166	240
Densité (20°)	1,2620	1,279	1,2805
Indice de réfraction (20°)..	1,474	1,489	1,493
Tension superficielle en dynes-cm à 20°	64,6	53	43
Viscosité, en centipoises à 50°	131,1	731,6	1518

CHAPITRE VI

Contribution à l'étude chimique des alcools di et triglycérique

Alcool diglycérique : Action de la chaleur. — Action de l'eau de brome : mise en évidence de la fonction alcool secondaire. — Action du permanganate : mise en évidence de la fonction alcool primaire. — Action sur les solutions d'acide borique. — Action des acides organiques (acides gras, acide tartrique, anhydride phthalique, acide oxalique). — Action de l'aldéhyde formique. — Action du gaz acide chlorhydrique. — Etablissement de la formule.

Alcool triglycérique : Action de la chaleur. — Action de l'eau de brome et du permanganate.

ALCOOL DIGLYCERIQUE

Nous avons effectué un certain nombre d'essais destinés à compléter l'histoire chimique de l'alcool diglycérique. Notre intention initiale était d'élucider, autant qu'il serait possible, le problème de la formule de cet alcool préparé suivant le procédé défini au chapitre II. NIVIÈRE, puis RANGIER, en ont décrit deux types, « A » et « B », le premier à chaîne droite, le deuxième à chaîne ramifiée. Si l'hypothèse de NIVIÈRE, qui attribue une chaîne droite à l'alcool diglycérique, obtenu par l'action du glycide sur la glycérine, paraît indiscutable, on peut en revanche se demander si les formules de RANGIER représentent bien la constitution des corps obtenus : la seule expérience qu'il tenta pour les vérifier, en chauffant l'acide oxalique anhydre avec la glycérine, a échoué, car aucun composé défini, ni aucun mélange à propriétés caractéristiques n'a pu être obtenu.

Nous avons repris ces expériences, mais nous avons en outre fait agir sur l'alcool diglycérique, le gaz acide chlorhydrique, avec l'espoir d'obtenir, de même que pour la glycérine, l'éthérification limitée aux fonctions « alcool primaire ». Nous avons également étudié la condensation de cet alcool avec l'aldéhyde formique, ainsi qu'avec quelques autres substances organiques.

D'autre part, dès le début de nos expériences, nous avons cherché à mettre en évidence les fonctions « cétone » et « aldéhyde » dans les produits obtenus par oxydation ménagée du diglycérol.

1° Action de la chaleur.

D'une manière générale, on peut dire que les dérivés de condensation de la glycérine résistent mieux que cette dernière à l'action de la chaleur. Il est possible de chauffer l'alcool diglycérique pendant un temps assez long vers 250° sans production notable d'acroléine. En revanche, un tel chauffage est toujours accompagné de condensation, et ce phénomène fort intéressant à d'autres égards, devient très gênant lorsqu'on veut préparer, ce qui était notre but principal, les dérivés du diglycérol : le chauffage doit être en effet soit prolongé (de 40 à 50 heures à 160° dans le cas des esters gras), soit énergique, (240° pendant une heure dans le même cas). Les résultats obtenus ne sont d'ailleurs pas équivalents ; il est assez pénible de suivre la réaction pendant un temps trop long, et des phénomènes parasites, tels que l'évaporation d'une partie de l'acide, deviennent gênants. A température plus élevée, les condensations prennent une énorme importance.

Toutes les opérations chimiques effectuées sur les di et tri-glycérol nous ont donné des phénomènes du même ordre, et, de ce fait, les réactions susceptibles d'apporter une certaine lumière sur la question de la constitution chimique intime de ces alcools cessent d'être quantitatives. On retrouve, au fond des ballons, le résidu à allure de gelée, déjà signalé à plusieurs reprises dans le travail de RANGIER, et qui est constitué par un mélange d'alcools polyglycériques supérieurs.

A température très élevée, (vers 300°), la décomposition se produit avec émission de fumées blanches et une forte odeur d'acroléine.

2° Action de l'eau de brome : mise en évidence de la fonction alcool secondaire. Action du permanganate : mise en évidence de la fonction alcool primaire.

Si l'alcool diglycérique possède des fonctions alcool secondaire, il doit, après oxydation ménagée, donner les réactions des cétones. Nous avons soumis cet alcool à l'action de l'eau de brome, dans les mêmes conditions que la glycérine, lorsqu'on désire la

caractériser après transformation en dioxycétone. Nous avons opéré dans ce but suivant la technique de DENIGES (1).

L'alcool diglycérique (environ 0,10 gr.), est traité au bain-marie pendant 20 minutes par de l'eau bromée à 1/100 (10 cc.). Le liquide obtenu, débarrassé à l'ébullition du brome en excès, donne en milieu sulfurique et en présence de certains phénols les réactions suivantes :

Si l'on verse, dans quatre tubes à essai, 0,4 cc. du liquide oxydé, puis quatre gouttes d'une

solution alcoolique 1/20 de codéine				dans le 1 ^{er} tube		
—	—	—	résorcine	—	2 ^e	—
—	—	—	thymol	—	3 ^e	—
—	—	—	naphtol	—	4 ^e	—

et enfin 2 cc. d'acide sulfurique à 66° B., on observe, après 2 minutes au bain-marie:

- avec la codéine, une coloration bleue.
- avec le naphtol, une coloration verte.
- avec la résorcine, une coloration rouge orange.
- avec le thymol, une coloration rouge sang.

La même solution est en outre dotée d'un fort pouvoir réducteur :

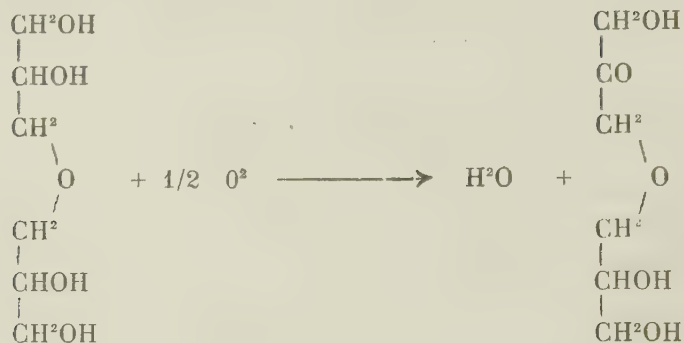
- elle donne avec le réactif de NESSLER un précipité d'abord jaune, puis rouge, et enfin noir.
- elle réduit la liqueur de FEHLING avec formation d'un précipité rougeâtre d'oxyde cuivreux.

Le même liquide, traité goutte à goutte par une solution de permanganate à 10 pour 100, jusqu'à coloration persistant environ 15 secondes, conduit à une solution qui donne très rapidement après addition de fuchsine bisulfitée (réactif de SCHIFF), une coloration rouge violet intense.

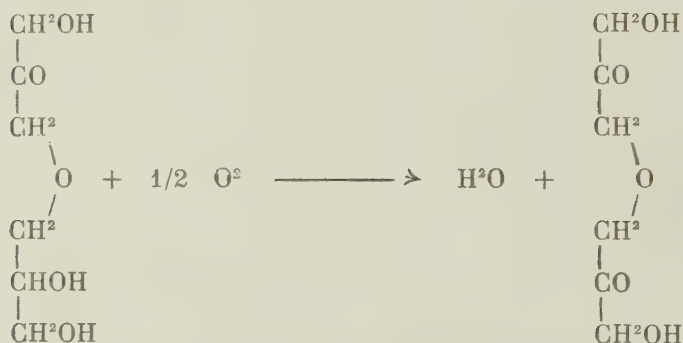
En résumé, l'oxydation ménagée de l'alcool diglycérique permet d'obtenir d'abord les réactions attribuées à la dioxycétone, puis ensuite les réactions des aldéhydes. Il est permis de penser que l'alcool diglycérique possède à la fois des fonctions alcool primaire et des fonctions alcool secondaire. Ces résultats ne sont bien entendu que qualitatifs, et les équations chimiques qui suivent ne seront données qu'à titre d'hypothèse :

(1) DENIGES, Précis de chimie analytique, Paris, 1920.

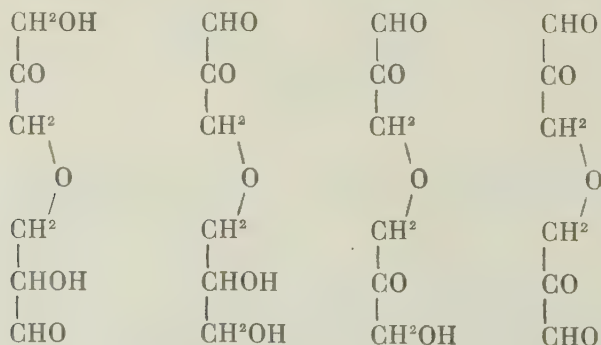
Avec l'eau de brome, on peut avoir :



et encore :



Le permanganate de potassium pourrait ensuite donner entre beaucoup d'autres les dérivés :



sans préjudice des corps du type « acroléine » qui peuvent aussi se produire.

3° Action de l'alcool diglycérique sur les solutions d'acide borique.

On sait que la glycérine jouit de la curieuse propriété de faire varier l'ionisation des solutions d'acide borique ; ainsi que le disent les vieux traités de Chimie : la glycérine « exalte » l'acidité des solutions boriques.

Nous avons effectué des mesures de Ph sur des solutions d'acide borique, avec ou sans addition soit de glycérine, soit d'alcool diglycérique. Nous en donnons ci-dessous les résultats :

	Ph.
Solution N/10 d'acide borique	5,4
Même solution additionnée de 10/100 de glycérine	3
Même solution avec 10/100 d'alcool diglycérique	3

L'alcool diglycérique se comporte donc exactement comme la glycérine. Ce petit fait, d'importance secondaire, n'a, à notre connaissance, pas reçu d'explication satisfaisante dans le cas de la glycérine et des autres polyalcools qui se comportent de la même manière. Il est loisible de penser, avec GRUN et BOCKISCH (1), qu'il se forme un acide complexe plus ionisable que l'acide borique. C'est en tous cas un petit caractère supplémentaire de la parenté qui unit la glycérine et l'alcool diglycérique.

4° Action des acides organiques.

RANGIER a déjà étudié l'action de l'*acide acétique* (ou plutôt de l'anhydride acétique), sur les polyglycérines : les acétines représentent en effet un terme intermédiaire au cours de la préparation des polyglycérols telle que cet auteur l'a mise au point. Nous y reviendrons plus loin en donnant la méthode de dosage de l'alcool diglycérique.

Il était intéressant d'étudier l'action de ces alcools sur les autres acides de la même série. Nous nous sommes limités à la préparation de quelques esters à partir d'*acides gras* communs dans les graisses naturelles : acides laurique, palmitique et stéarique auxquels nous avons joint l'acide oléique qui donne des

(1) Voir à ce sujet LEWKOWITSCH, *Technologie des matières grasses*, édition française revue par BONToux, t. I.

esters liquides dans les conditions normales de température. Nous étudierons le mode de préparation et les propriétés de ces corps dans la 3^e partie de ce travail.

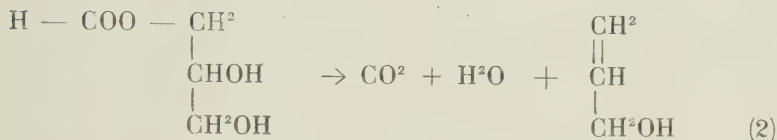
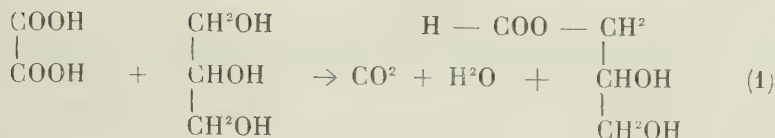
Bornons-nous simplement à signaler ici que les polyglycérines peuvent se combiner avec un certain nombre d'autres acides organiques.

L'*acide tartrique*, chauffé en proportions équimoléculaires avec l'alcool diglycérique donne, vers 200°, une masse transparente, qui durcit si l'on prolonge le chauffage : il y a certainement à la fois estérification et condensation. Le produit de la réaction, insoluble dans les solvants hydrogénés, est très soluble dans l'eau ; il est possible d'en préparer un véritable sirop.

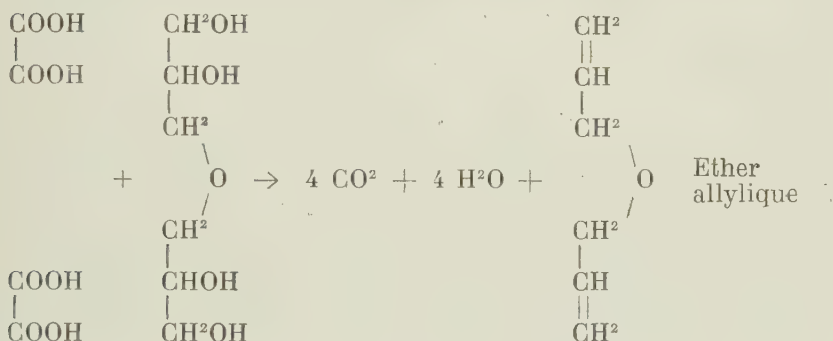
L'*anhydride phtalique* donne, de même d'ailleurs qu'avec la glycérine, des résines synthétiques que, par analogie avec les « glyptals », nous avons appelées les « polyglyptals ». Ces produits dont la consistance et les propriétés varient avec la température de préparation et le temps de chauffage, sont obtenus par simple cuisson du mélange d'alcool et d'anhydride. Ils deviennent très rapidement insolubles dans les hydrocarbures, puis, si l'on pousse plus loin la condensation, ne se dissolvent plus dans l'alcool et se contentent d'y gonfler. Ils restent solubles dans l'acétone, mais cette propriété elle-même finit par disparaître. La résine est alors très dure à froid et se brise au moindre choc en donnant une cassure conchoïdale. Ces produits restent cependant hygroscopiques : plongés dans l'eau, ils se recouvrent d'une pellicule blanchâtre, visqueuse, très mince. Il est probable que leur structure est colloïdale et que, sous l'action de l'eau, les micelles qui les composent gonflent par adsorption. Ces résines se prêtent, comme les glyptals d'ailleurs, à la confection de vernis, qui, étendus en couche mince sur une pièce métallique quelconque, deviennent extrêmement résistants après séchage et cuisson au four.

RANGIER avait traité l'alcool diglycérique par l'*acide orallique*, dans l'espoir d'obtenir l'ester diformique de cet alcool, puis, après décomposition de ce corps l'éther-oxyde de l'alcool allylique. Il espérait obtenir ainsi la confirmation de la formule du type « A » proposée par NIVIÈRE.

Dans les mêmes conditions, la glycérine donne en effet l'alcool allylique.



D'après l'hypothèse de RANGIER, l'alcool diglycérique devrait donc donner :



L'éther allylique est un liquide de densité 0,804, qui bout à 94°. RANGIER ne l'a pas obtenu, ni aucun produit à odeur alliagée qui puisse en être rapproché. Nous avons repris ses essais dans les conditions suivantes :

Nous avons chauffé dans un ballon à distiller

Alcool diglycérique 15 gr.
Acide oxalique 50 gr.

La réaction commence à 97°, et est d'abord assez vive. Il passe environ 14 cc. de liquide, puis l'allure du phénomène paraît changer sans variation de température : la distillation devient plus calme, et la réaction plus régulière : nous pensons qu'il y a eu tout d'abord départ de l'eau d'hydratation de l'acide cristallisé employé. Il passe ensuite 11 cc. d'un liquide incolore, et la température s'élève rapidement pour se fixer un moment vers 210-220°. Le liquide recueilli possède une odeur alliagée assez forte. Ensuite la température tombe et on obtient un liquide jaune à forte odeur

d'acroléine. Le ballon contient un résidu abondant, coloré, ayant la consistance habituelle des dérivés très condensés de la glycérine.

Nous avons essayé de rectifier les liquides obtenus ; dans ce but, nous avons réuni toutes les portions recueillies au-dessous de 240°, et nous avons tenté de les fractionner par distillation à la pression ordinaire. L'opération est laborieuse : une grande partie du liquide distille vers 100-110°, sans que la température se stabilise. Ensuite on observe une montée lente jusqu'à 240°, avec un point fixe à cette température. Toutes les portions sont incolores et ont une réaction acide au tournesol. Les diverses fractions, et particulièrement la première possèdent une forte odeur alliagée, doublée d'une odeur aromatique rappelant la vanilline ou l'héliotrope. Vers 135-140°, le liquide qui passe a une forte odeur d'acide acétique.

Il est difficile de tirer des conclusions de ce qui précède : il se produit à coup sûr des réactions complexes donnant naissance à des corps très différents. Nous en retiendrons simplement que vers 100°, on obtient des produits à forte odeur alliagée, qui doivent être considérés comme des dérivés allyliques. Ces produits contiennent probablement de l'éther allylique, mais leur odeur n'en est pas une preuve suffisante, car l'alcool diglycérique du type « B » pourrait conduire à un éther mixte de formule :



Un tel corps présenterait à coup sûr une odeur alliagée.

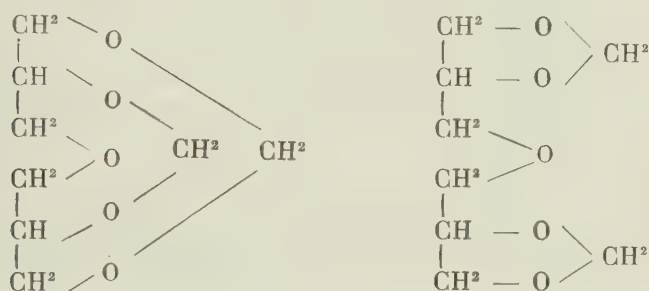
5° Action de l'aldéhyde formique.

Sous notre direction, et dans notre laboratoire, M. MELLAND a étudié l'action de l'aldéhyde formique sur l'alcool diglycérique. Ses recherches devant faire l'objet d'un travail spécial, nous nous bornerons à en indiquer les résultats généraux.

L'alcool diglycérique est chauffé avec du trioxyméthylène à 110°, pendant environ 20 heures, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique servant de catalyseur. Si l'on veut séparer les divers constituants du liquide condensé, on chasse l'eau, puis on distille sous vide après neutralisation au carbonate de soude. On

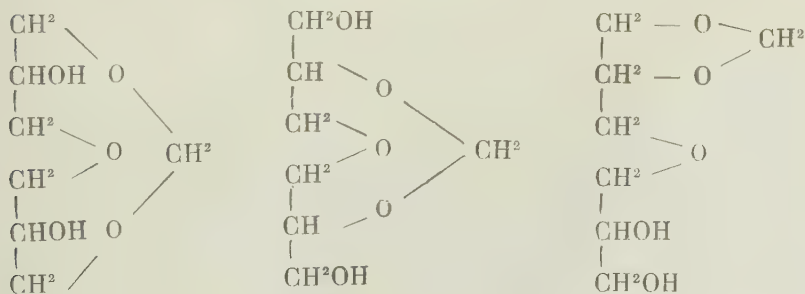
recueille ainsi un liquide incolore qui, pour une pression de 3 à 4 mm. passe vers 125-130°, puis vers 160° un second liquide jaune clair, très visqueux.

Ces deux corps possèdent les caractères d'espèces chimiques définies. Le premier est un liquide incolore, très mobile, très dense, auquel l'analyse élémentaire et la cryoscopie permettent d'attribuer la formule brute $C^8H^{14}O^5$, et l'une des deux formules de constitution suivantes :



D'après son mode de préparation, ce corps serait un diformal, que l'on peut rapprocher du diformal de la glycérine, utilisé en thérapeutique. Nous devons d'ailleurs dire que l'étude du pouvoir antiseptique et microbicide du corps ci-dessus n'a donné que de médiocres résultats alors que le diformal de la glycérine est utilisé comme antimicrobien.

Au second liquide obtenu, nous avons attribué la formule globale $C^7H^{14}O^{15}$. Ce serait le monoformal du diglycérol, et sa constitution serait, si le diglycérol est du type « A » de NIVIÈRE, l'une des suivantes :

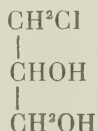


Bien que ces corps ne présentent qu'un intérêt chimique restreint, il nous a paru intéressant de les signaler, car il n'a été obtenu qu'un monoformal, tandis qu'il est permis de penser que l'alcool du type « B » donnerait deux monoformals de propriétés nettement différentes.

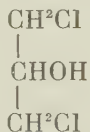
6° Action de l'acide chlorhydrique.

Il résulte de ce qui précède que l'alcool diglycérique possède à la fois des groupements fonctionnels alcool *primaire* et alcool *secondaire*, susceptibles de donner par oxydation ménagée des fonctions *aldéhydiques* ou *cétoniques*. Nous ne pouvons cependant tirer de l'étude des réactions que nous avons étudiées aucune conclusion ferme quant à la position de ses groupements dans la molécule. Nous avons pensé élucider ce problème en étudiant les chlorhydrines du diglycérol.

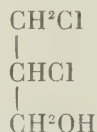
L'histoire chimique de la glycérine nous apprend qu'il est possible d'obtenir, par la méthode de FAUCONNIER et SANSON, en la soumettant à chaud à l'action du gaz chlorhydrique sec, la monochlorhydrine α



et la dichlorhydrine $\alpha\alpha'$ symétrique :



Quant à la dichlorhydrine dissymétrique $\alpha\beta$,



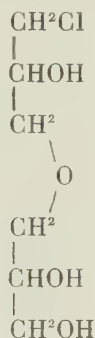
on l'obtient par action du chlore sur l'alcool allylique anhydre.

La trichlorhydrine ne peut être préparée que par action sur le glycérol du pentachlorure de phosphore.

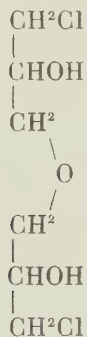
Il n'est donc possible d'estérifier directement que les fonctions *alcool primaire*. « A priori », avec le diglycérol les choses doivent se passer d'une manière identique.

L'alcool diglycérique du type « A » donnera dans ces conditions

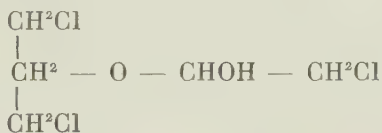
une **monochlorhydrine** α
contenant 19,29 %
de chlore



une **dichlorhydrine** $\alpha\alpha'$
symétrique contenant 34,97 %
de chlore.

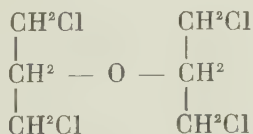


L'alcool diglycérique du type « B » donnerait en outre la **trichlorhydrine** :



et ce corps contiendrait 48,08 % de chlore.

Enfin le diglycérol du type « C » conduirait à une **tétrachlorhydrine** :



contenant 55,67 % de chlore.

Si nous pouvons isoler les chlorhydrines, il nous sera possible, en dosant le chlore qu'elles contiennent, d'en déduire le type du diglycérol initial.

Préparation des chlorhydrines. — Nous utiliserons le mode opératoire proposé par FAUCONNIER et SANSON, pour la glycérine.

Un courant de gaz chlorhydrique sec passe dans le diglycérol chauffé au bain d'huile. Les produits volatils de la réaction sont entraînés et condensés par un réfrigérant ; on les sépare ensuite par distillation.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec est obtenu en faisant écouler goutte à goutte une solution commerciale d'acide chlorhydrique dans un ballon contenant de l'acide sulfurique concentré. Le gaz passe ensuite dans un flacon de DURAND, contenant de l'acide sulfurique pur à 60° Bé, avant de barboter dans le diglycérol. Ce dernier est placé dans un erlenmeyer, maintenu dans un bain d'huile porté à la température de 135°. Le gaz arrive par un tube plongeur dans l'alcool et une seconde tubulure, passant à travers le bouchon permet d'entraîner les produits de la réaction vers le réfrigérant. Il est possible, sans inconvénient, d'employer un bouchon de caoutchouc.

Le rendement de la réaction est très faible, et nous avons en vain essayé de l'améliorer en faisant varier la température de chauffage. Au-dessous de 120°, l'entraînement des produits volatils se fait mal ; aux températures supérieures, le phénomène dominant est la condensation du diglycérol, qui donne rapidement une masse brunâtre très visqueuse, avec production d'une grande quantité d'eau. Nous avons retrouvé ici un phénomène déjà observé par RANGIER : la polymérisation devient d'autant plus rapide qu'elle est déjà plus poussée ; le phénomène de condensation, peu important lorsque l'acide chlorhydrique agit sur la glycérine, devient dominant avec le diglycérol, au détriment de la production des chlorhydrines.

Nous opérons sur 250 gr. d'alcool diglycérique. Les premières gouttes de liquide passent à la distillation lorsque la température de l'alcool atteint 105-106°. Au bout de quelques heures, nous avons recueilli environ 40 cc. d'un liquide trouble, jaunâtre, mobile, que nous soumettons à la distillation. A la pression normale, il y a décomposition ; entre 100 et 105 degrés passe un mélange à deux phases contenant de l'eau, de l'acide chlorhydrique, des chlorhydrines et du diglycérol ; la décomposition s'observe parfaitement dans le tube latéral du ballon à distiller. Sous

pression réduite, l'opération est plus régulière. Nous distillons pour éviter les entraînements, sous 30 cm. de mercure, dans un appareil comprenant un ballon avec colonne à rectifier et entrée d'air, relié à un micro-séparateur de VIGREUX. Il passe vers 73-74° un liquide clair et incolore. Ensuite la température monte rapidement, et il reste dans le ballon un résidu, d'ailleurs faible de polyglycérines.

Les essais effectués sur ces deux liquides ont montré que nous avions affaire, non pas à des corps purs, mais à des mélanges azéotropes. Les densités, les teneurs en chlore, varient en effet lorsque varie la pression sous laquelle on distille. Ces mélanges contiennent une très forte proportion d'eau que nous avons essayé d'éliminer en faisant passer la solution aqueuse sur du sulfate de soude anhydre, puis en plaçant le résidu dans un exsiccateur à anhydride phosphorique.

Au terme de ces opérations, nous avons obtenu quelques gouttes de deux liquides jaune paille, très visqueux, que nous appellerons produits « a » et « b », dans lesquels nous avons dosé le chlore.

Dosage du chlore. — Nous dosons le chlore par une méthode que nous utilisons couramment, et avec succès pour la caractérisation des esters halogénés : la prise d'essai est placée dans une fiole conique avec des pastilles de potasse pure en excès, et une petite quantité d'eau. Après dissolution, le liquide est porté à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure ; on laisse ensuite refroidir, et on lave le réfrigérant avec une petite quantité d'eau distillée pour récupérer les produits chlorés entraînés. On dose ensuite le chlore par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARDT, en employant des solutions titrées de concentration convenablement choisie. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Produit « a »

Prise d'essai	0,389 g.
Azote d'argent N/2	20 cc.
Sulfocyanure d'ammonium N/2	12,5 cc.

d'où :

$$\text{Cl}^{\text{s}} \% = \frac{(20 - 12,5) 1,773}{0,389} = 34,4$$

Produit « b »

Prise d'essai	0,278 g.
NO ³ Ag N/2	20 cc.
Sulfocyanure d'ammonium N/2	16,95 cc.

d'où :

$$\text{Cl}^2 \% = \frac{(20 - 16,95) 1,773}{0,278} = 19,5$$

Si l'on tient compte de la précision de la méthode de dosage, il y a concordance, aux erreurs d'expérience près, entre ces chiffres et ceux que la théorie assigne à la monochlorhydrine « et à la dichlorhydrine aa'. Nous n'avons pas pu obtenir ces corps en quantité suffisante pour effectuer une étude complète, mais nous n'avons en tous cas pas obtenu de trichlorhydrine, ce qui n'aurait pas manqué de se produire si notre point de départ avait été l'alcool diglycérique du type « B ». Le problème paraît donc résolu : *la méthode décrite au chapitre II permet d'obtenir les polyglycérols à chaîne droite.*

ALCOOL TRIGLYCERIQUE

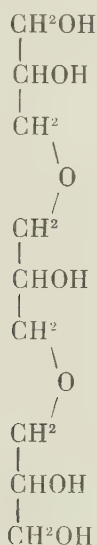
Nous n'avons pas repris l'étude complète des propriétés de l'alcool triglycérique : nous nous sommes borné à vérifier quelques réactions.

1° Action de la chaleur

Les phénomènes de condensation se produisent très rapidement, et l'alcool triglycérique donne une masse quasi solide de polyglycérines supérieures. Il semble que la réaction de condensation s'accélère au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente, et ceci ne saurait surprendre, car les molécules qui entrent en réaction sont de plus en plus grosses et de moins en moins nombreuses pour une même quantité de matière. RANGIER a bien observé ce phénomène que les graphiques qui illustrent son travail mettent en évidence.

2° Action de l'eau de brome et du permanganate

On obtient les mêmes résultats qu'avec l'alcool diglycérique, et les diverses réactions effectuées permettent d'affirmer qu'il existe des fonctions alcool primaire et des fonctions alcool secondaire. Nous attribuons au produit que nous avons préparé la formule suivante, du type « A ».



TROISIEME PARTIE

PREPARATION DES ESTERS DES ALCOOLS DI ET TRIGLYCERIQUE ET DES ACIDES GRAS

Les polyglycérines, qui sont des poly-alcools, doivent donner avec les acides, et en particulier, avec les acides gras, toute une série d'esters correspondant à la saturation d'une, deux... ou de la totalité des fonctions alcool que l'on trouve dans la molécule.

Par exemple, on peut prévoir pour l'alcool diglycérique l'existence de quatre esters, mono, di, tri et tétrastéarique. Il en sera de même avec les autres acides gras. L'alcool triglycérique devrait donner cinq esters.

En principe, ces différents corps doivent être obtenus par des méthodes analogues à celles que plusieurs auteurs ont utilisé pour préparer les esters du glycérol, depuis que CHEVREUL (1), en 1823, a posé les bases de la chimie des corps gras.

BERTHELOT (2), dans sa thèse pour le doctorat ès-sciences physiques, soutenue en 1854 et qui représente le premier effort dans la voie, depuis si féconde, de la synthèse organique, étudie un certain nombre de matières grasses artificielles. Il les obtient en chauffant en tube scellé des proportions convenables de glycérine et d'acide, puis sépare le corps gras de l'eau formée et du composé en excès.

SCHÉIJ (3), après lui, a préparé de nombreux esters, mais il opère en vase ouvert, et fait passer dans le mélange un courant d'air sec.

(1) CHEVREUL, Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale, Paris 1823.

(2) BERTHELOT, Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides, et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux (Thèse pour le doctorat ès-sciences physiques, Paris 1854).

BERTHELOT, Chimie organique fondée sur la synthèse, Paris, 1860.

(3) SCHÉIJ. Rec. des Pays-Bas, 18, 169.

Voir aussi WURTZ, Dictionnaire de chimie, 2^e supplément, t. 4, p. 821.

Il n'est pas douteux que dans ces conditions l'alcool et l'acide se combinent, mais nos expériences tendent à prouver que, contrairement à l'opinion admise depuis BERTHELOT, le résultat de l'opération n'est pas tel que l'on puisse affirmer avoir préparé des corps purs, ni des glycérides analogues aux constituants des matières grasses naturelles.

Dans nos premiers essais de préparation des dérivés du diglycérol, nous avons adopté la méthode de SCHEIL, mais rapidement un doute s'est présenté à notre esprit. Les analyses élémentaires que nous avons effectuées, les indices de saponification des corps obtenus, donnaient d'une expérience à l'autre des résultats variables, et souvent très éloignés des chiffres que la théorie permettait de prévoir. Ces anomalies nous ont amené à considérer de plus près le problème de l'estérification directe des polyglycérols (et du glycérol lui-même), par les acides gras. Nous avons repris le mode opératoire de BERTHELOT, et relevé entre ses résultats et les nôtres des discordances que l'on peut parfois attribuer à l'outillage scientifique restreint du siècle dernier, mais souvent aussi à l'état d'esprit qui régnait alors. Durant la période qui sépare l'ouvrage de CHEVREUL de la thèse de BERTHELOT, des travaux importants de chimie théorique avaient vu le jour : suivant les traces de BERZELIUS et de GERHARDT, les chimistes faisaient chaque jour un usage plus étendu de la nomenclature et des formules chimiques, cadre commode qui permettait de classer et de prévoir les actions réciproques des substances, de décrire en un schéma simple leur composition et leurs propriétés. BERTHELOT, créant la synthèse chimique, basée sur la prévision des réactions, a tenté de faire entrer dans le cadre des formules tous les résultats qu'il obtenait. Il a incontestablement extrapolé dans le cas des matières grasses : les esters simples des mono-alcools et des acides minéraux lui ont servi de modèle pour construire les formules plus complexes des esters à fort poids moléculaire que donnent les poly-alcools et les acides gras. Il ne s'est pas demandé si des phénomènes parasites n'entraînaient pas la modification des substances mises en contact. La chimie, hors des sentiers de l'empirisme, semblait engagée sur une voie triomphale, droite, large...

Tout devenait simple et harmonieux (1).

Nos études nous ont montré que les phénomènes d'estérification étudiés se doubtaient d'une condensation de l'alcool ; nous avons pu mettre ce fait en évidence. *L'estérification directe, à chaud, d'un polyglycérol, ou du glycérol, par un acide gras conduit toujours à un mélange d'esters des produits de condensation de la glycérine.* Il n'y a donc pas identité absolue entre les corps ainsi obtenus par synthèse et les matières grasses naturelles dont l'alcool est la glycérine.

Dans les chapitres qui vont suivre, nous donnerons le détail de nos recherches. Nous étudierons d'abord la préparation des polyglycérides gras saturés, qui se rapprochent le plus des matières grasses naturelles, et qu'il est possible d'obtenir dans les meilleures conditions (chapitre V) ; nous donnerons quelques exemples. Le chapitre sera ensuite consacré aux propriétés de ces différents corps.

(1) Rien n'est plus instructif que la comparaison des travaux de chimie théorique qui ont vu le jour entre l'ouvrage de CHEVREUL (1823) et la thèse de BERTHELOT (1854). Nous ne rappellerons que les principaux :

BERZELIUS. Théorie des proportions chimiques, Paris, 2^e édition, 1835.

LIEBIG. Traité de chimie organique, Paris, 1843.

GERHARDT. Traité de chimie organique, Paris, 1853.

Si CHEVREUL ignore les formules chimiques, BERZELIUS les emploie pour représenter la constitution des espèces chimiques ; dans LIEBIG, la prévision des réactions grâce à la théorie existe déjà ; elle s'affirme avec GERHARDT, et triomphe dans les œuvres de BERTHELOT. Celui-ci construit un système cohérent, où la synthèse, complément de l'analyse, permet en les reproduisant artificiellement, de préciser la composition des substances naturelles. Nous n'attenterons pas à la gloire de BERTHELOT en disant qu'il a clarifié les problèmes chimiques au prix d'une simplification parfois exagérée : entre les réactions possibles, il choisit la plus facile à interpréter, et ses méthodes d'identification des substances préparées manquent souvent de rigueur : il suffit de lire, pour s'en rendre compte, le chapitre consacré à l'identité des stéarines naturelles et artificielles (Thèse, p. 15). Les divergences qu'il observe sont attribuées à l'impossibilité d'obtenir une stéarine naturelle pure, mais le produit de synthèse, qui, à l'analyse élémentaire, ne donne guère de résultats plus décisifs, n'est pas discuté.

CHAPITRE V

Méthodes de préparation des esters saturés des acides gras et des alcools diglycérique et triglycérique

Méthode générale de préparation. — Préparation des tétrastéarine, tétraoléine, tetrapalmitine du diglycérol. — Préparation de la pentalaurine du triglycérol. — Préparation de la tétralaurine du diglycérol, des pentaoléine, pentapalmitine, et pentastéarine du triglycérol.

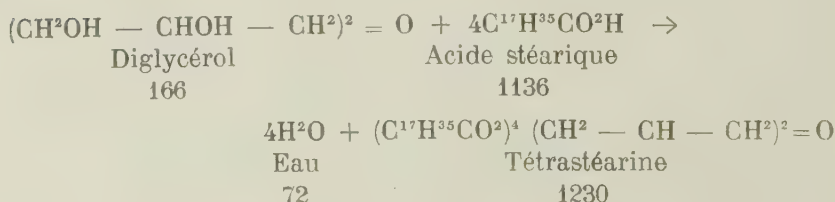
METHODE GENERALE DE PREPARATION

L'alcool est chauffé dans un ballon, au bain d'huile, entre 160 et 170°, avec un excès d'acide gras aussi fort que possible. Pour empêcher l'oxydation des corps en réaction, un courant d'azote assez rapide passe à travers le mélange, dont il assure en même temps l'agitation. L'eau produite est ainsi rapidement éliminée. L'opération se poursuit jusqu'à ce que les dosages acidimétriques effectués montrent que tout l'alcool est estérifié. On élimine ensuite l'excès d'acide par la chaux. La masse solide que l'on obtient alors est rapée, puis traitée au soxhlet par l'éther sulfurique, jusqu'à épuisement. Après évaporation du liquide, l'ester gras est séparé.

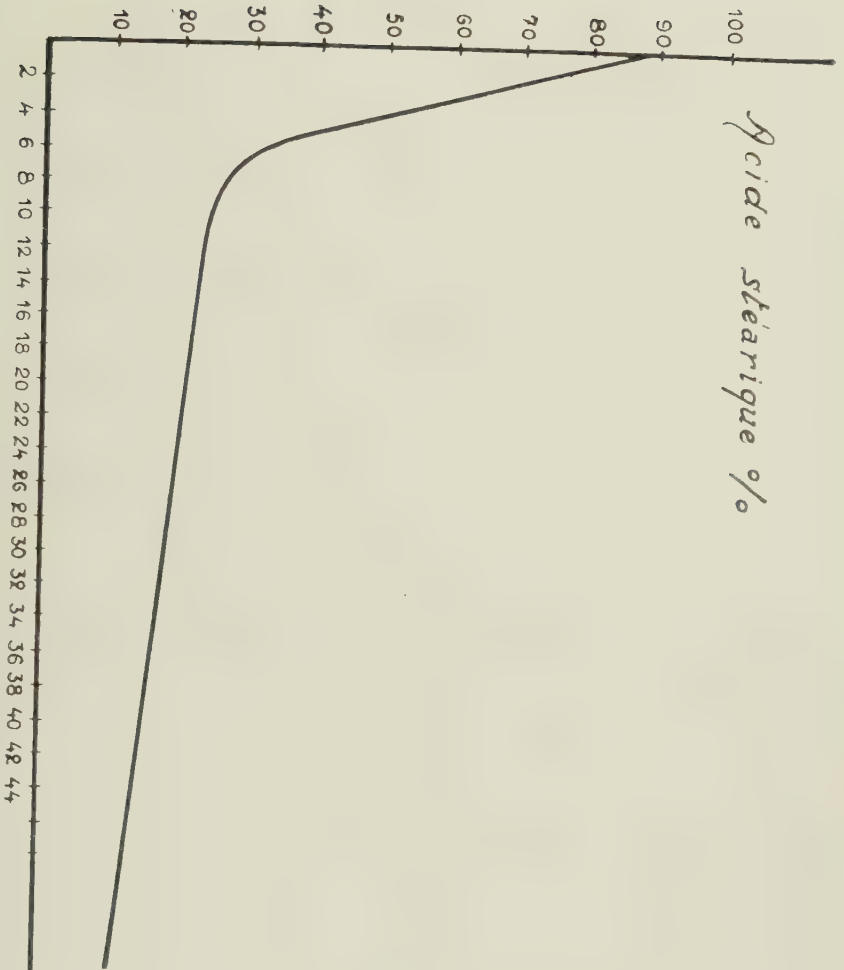
A titre d'exemple, nous allons étudier en détail la préparation de l'ester tétrastéarique de l'alcool diglycérique. Le mode opératoire ne varie pas pour les autres corps gras de constitution identique.

Préparation de la tétrastéarine de l'alcool diglycérique

La réaction théorique peut s'écrire comme suit :



Acide stéarique %



Courbe 1. — esterification du glycérol par l'acide stéarique.

Temps en heures

Nous plaçons dans un ballon à distiller de 500 cc. :

Alcool diglycérique 12 gr.
Acide stéarique 95 gr.

Le ballon est plongé dans un bain d'huile maintenu à la température de 170°. Un tube plongeur amène de l'azote que l'on fait barboter dans le liquide à la vitesse de quelques bulles par seconde, de façon à assurer une élimination aussi rapide que possible de l'eau formée. On effectue des prélèvements qui permettent de suivre, par titrage acidimétrique, la marche de l'opération dans le temps. Nous donnons ci-après (tableau N° 1) les résultats de ces titrages, que l'on effectue avec une solution titrée de potasse alcoolique, normale pour les fortes concentrations (au début du chauffage), décinormale lorsque la teneur en acide est devenue plus faible. Le produit prélevé est dissous dans un mélange éthéro-alcoolique neutre, contenant de plus en plus d'éther au fur et à mesure que la réaction approche de la limite. L'indicateur est la phénolphthaléine.

TABLEAU I

Prélèvement	Temps	Acide Stéarique %
1	0	88,8
2	2 30 heures	67
3	4 45	48,2
4	7 15	27,6
5	18 15	21,7
6	29 30	17,9
7	44 30	14,1

Nous pouvons traduire par une courbe les résultats obtenus. Les temps sont portés en abscisses, et les pourcentages d'acide en ordonnées. L'examen de ce graphique montre que la réaction d'estérification d'abord très rapide se ralentit au bout de quelques heures. Après quarante heures, la saturation des fonctions alcooliques est à peu près totale, mais il est impossible de fixer la limite exacte de la réaction par suite de la volatilisation de petites quantités d'acide au cours d'un chauffage aussi prolongé.

On peut toutefois essayer de déterminer le rendement de l'opération: au terme de la réaction, il nous reste en effet dans le ballon la tétrastéarine et de l'acide stéarique libre; il s'en est échappé de l'eau et de l'acide entraîné par le courant d'azote. Si nous avons pris la précaution initiale de tarer le récipient, une nouvelle pesée nous permettra de déduire du poids de produit qu'il contient, la quantité de tétrastéarine obtenue.

Dans le cas étudié plus haut, nous avons :

Contenu initial du ballon 107 gr.

Contenu final 98 gr.

dont :

Acide stéarique :

$$\frac{14,1 \times 98}{100} = \dots\dots\dots 13,8$$

Tétrastéarine :

$$98 - 13,8 = \dots\dots\dots 84,2$$

Comme d'après l'équation initiale 166 gr. d'alcool diglycérique doivent donner 1230 g d'éther, 12 g devraient nous en donner :

$$\frac{1230 \times 12}{166} = 89 \text{ g}$$

Mais ce chiffre est trop fort, car en effectuant nos prélèvements, nous avons distrait à chaque fois une petite quantité d'alcool diglycérique, libre ou combiné, de l'ordre de 25 cg. Dans ces conditions, la quantité de tétrastéarine qui peut être obtenue est ramenée à environ 87 gr. et le rendement approximatif est alors :

$$\frac{84,2 \times 100}{87} = 96,8 \%$$

Ce résultat ne possède bien entendu qu'une valeur approchée. Il montre néanmoins que l'estérification peut être effectuée dans des conditions intéressantes et que la tétrastéarine obtenue ne renferme qu'une proportion assez faible d'alcool incomplètement saturé. Il serait probablement possible d'obtenir la saturation complète, en ajoutant d'une part un fort excès d'acide gras, et d'autre part en accroissant la durée du chauffage. Cela est assez difficile à réaliser, car on ne dispose généralement que de petites quantités de produits purs, d'un prix élevé, et, de plus, un chauffage trop prolongé entraîne un brunissement exagéré de la masse ; la décoloration est toujours ensuite difficile.

Séparation de l'ester et de l'acide en excès (1)

L'opération terminée, il est nécessaire de séparer la tétrastéarine de l'acide non estérifié. Cette opération s'effectue facilement par la méthode suivante : le contenu du ballon est placé dans une capsule de porcelaine d'assez grand volume (un litre dans le cas qui nous occupe), pour éviter le débordement de la mousse au cours de la saponification. On lui ajoute de la chaux éteinte, en léger excès (15 gr. dans l'opération étudiée), et l'on chauffe à 100°. Après quelques instants la réaction se déclanche, avec production d'une mousse abondante. On cesse de chauffer et on agite jusqu'à la fin du dégagement de vapeur.

Après refroidissement, la masse solide, à l'aspect cireux, que l'on obtient, est broyée au mortier, et réduite en poudre grossière.

Cette poudre, placée dans une cartouche de papier est traitée

(1) Nous avons cherché à obtenir cette séparation suivant le mode opératoire décrit par BERTHELOT (thèse, p. 18). Il traite la matière grasse obtenue en tube scellé de la façon suivante :

« On l'introduit dans un ballon ; on la fond, on y ajoute un peu d'éther, « puis de la chaux éteinte pour séparer l'acide stéarique non combiné « qui s'y trouve en proportion notable, et on maintient le tout à 100 degrés « pendant un quart d'heure ; cela fait, on épuise à l'éther bouillant ».

Une note ajoute :

« Ce procédé pour séparer une matière grasse neutre mélangée avec « un acide gras n'est autre que celui appliqué par M. CHEVREUL à l'extrac- « tion de l'éthyl, procédé peu ou point modifié ici. (Recherches sur les corps « gras, p. 240) ».

Contrairement à l'affirmation de BERTHELOT, nous n'avons pu par ce procédé, éliminer l'acide résiduel. Il nous paraissait déjà original de dissoudre la matière grasse dans l'éther pour la porter ensuite à 100 degrés, mais notre étonnement a été sans bornes lorsque nous nous sommes reporté à la page 240 de l'ouvrage de CHEVREUL. Nous ne pouvons d'ailleurs mieux faire que de reproduire le texte ; le lecteur se rendra aisément compte qu'il n'a rien de commun avec celui de BERTHELOT : le but poursuivi et les moyens employés sont totalement différents.

« Cette matière grasse est formée d'éthyl et d'acides margarique et « oléique. Le moyen de faire l'analyse de cette matière est très simple. On « la met dans une capsule avec de l'eau de baryte ; on fait chauffer en « ayant soin de remuer continuellement, afin que les acides soient complè- « tement neutralisés. On enlève ensuite l'excès de baryte par l'eau distillée « bouillante, on applique de l'alcool déphlegmé et froid à la matière bien « desséchée. L'éthyl est dissous avec un peu de margarate et d'oléate de « baryte. En faisant évaporer l'alcool et reprenant le résidu par une petite « quantité d'alcool très concentré ou d'éther, on dissout l'éthyl, et on le « sépare par ce moyen des savons de baryte qui s'étaient dissous avec lui ; « on réunit ceux-ci aux savons indissous dans l'alcool, et on les décompose « par l'acide hydrochlorique pour avoir des acides margarique et oléique « hydratés. On obtient ensuite l'éthyl en faisant évaporer l'alcool ou : « l'éther ».

Nous sommes loin du procédé « peu ou point modifié ! »

au Soxhlet par l'éther sulfurique. Les liquides d'épuisement sont rassemblés, puis évaporés au bain-marie. On obtient ainsi la matière grasse sans aucune espèce de difficulté. Nous avons recueilli ainsi 80 gr. de tétrastéarine.

Décoloration des esters gras

Nous avons tenté de décolorer le corps ainsi obtenu par action directe du noir absorbant. Ce procédé, excellent dans le cas des polyglycérines, ne donne ici aucun résultat car, même à chaud, la filtration est difficile.

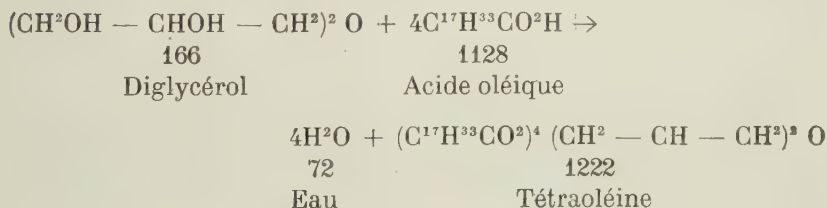
Il nous a semblé plus avantageux d'utiliser les propriétés décolorantes d'une « diatomite » (silice fossile, terre de RANDAN), qui nous a été fournie, pour d'autres usages, sous un état de division très poussé. La matière grasse, dissoute dans l'éther, est traitée par la diatomite à froid, puis on filtre, et l'éther est évaporé au bain-marie. Le résultat est d'ailleurs loin d'être parfait, mais le produit final est très limpide et de couleur simplement ambrée.

La diatomite peut avec avantage être remplacée par de la silice pure précipitée, telle que la « levilite », que les établissements DESSAUX nous ont soumis pour essais ces temps derniers.

Plusieurs traitements sont nécessaires si l'on veut obtenir un produit bien blanc.

Autre exemple : préparation de l'ester tétraoléique de l'alcool diglycérique

La réaction théorique peut s'écrire comme suit :



Nous avons mis en présence :

Alcool diglycérique 10 gr.
 Acide oléique 100 gr.

Les résultats des titrages sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU II

Prélèvement	Temps	Acide Oléique %
1	0	90,9
2	1 05 heures	70,1
3	2	58,6
4	5 50	39,6
5	11 10	33,5
6	17 35	28,7
7	24 15	27,1

Le rendement approximatif peut être déterminé comme plus haut :

Contenu final du ballon 95 gr.
dont :

Acide oléique :

$$\frac{27,1 \times 95}{100} = 25,75$$

Tétraoléine :

$$95 - 25,75 = 69,25$$

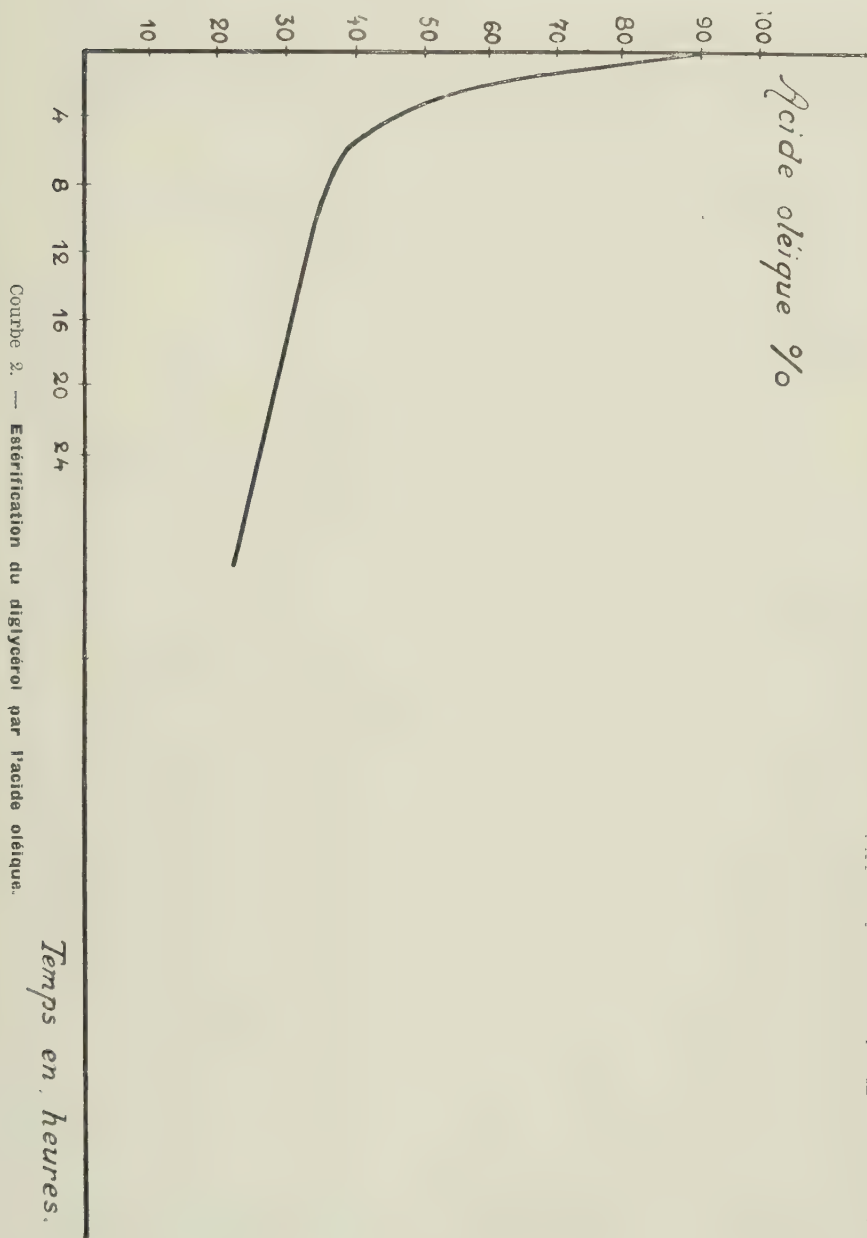
Comme d'après l'équation de la réaction 166 gr. d'alcool diglycérique doivent donner 1222 gr. d'ester, 10 gr. devraient nous en donner :

$$\frac{1222 \times 10}{166} = 73,6 \text{ g}$$

Ce chiffre est trop fort, car en effectuant nos prélèvements, nous avons distrait environ trois grammes de mélange correspondant en gros à 2 gr. de tétraoléine. Le chiffre précédent peut être ramené (sans tenir compte des pertes) à 71,6 gr. et le rendement approximatif est alors :

$$\frac{69,26 \times 100}{71,6} = 98,1 \%$$

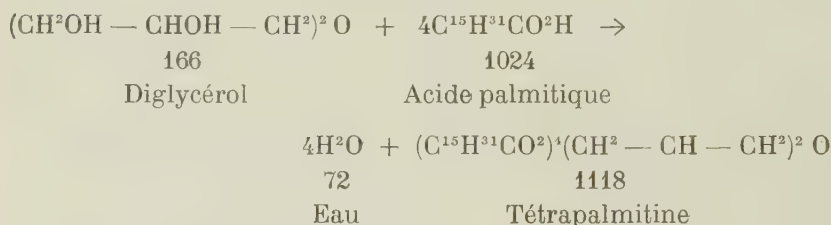
Les résultats qui figurent au tableau précédent peuvent être traduits par un graphique (courbe 2).



La parenté entre cette courbe d'estérification et celle que nous avons obtenue avec l'acide stéarique apparaît immédiatement. Elles présentent en particulier un caractère commun intéressant : *Après sept à huit heures de décroissance rapide, la teneur en acide libre diminue plus lentement, et paraît pouvoir être attribuée uniquement à l'évaporation de l'acide, l'ester restant fixe.*

Troisième exemple : Préparation de l'ester tétrapalmitique de l'alcool diglycérique

La réaction peut s'écrire comme suit :



Nous avons mis en présence :

Alcool diglycérique 10,5 gr.

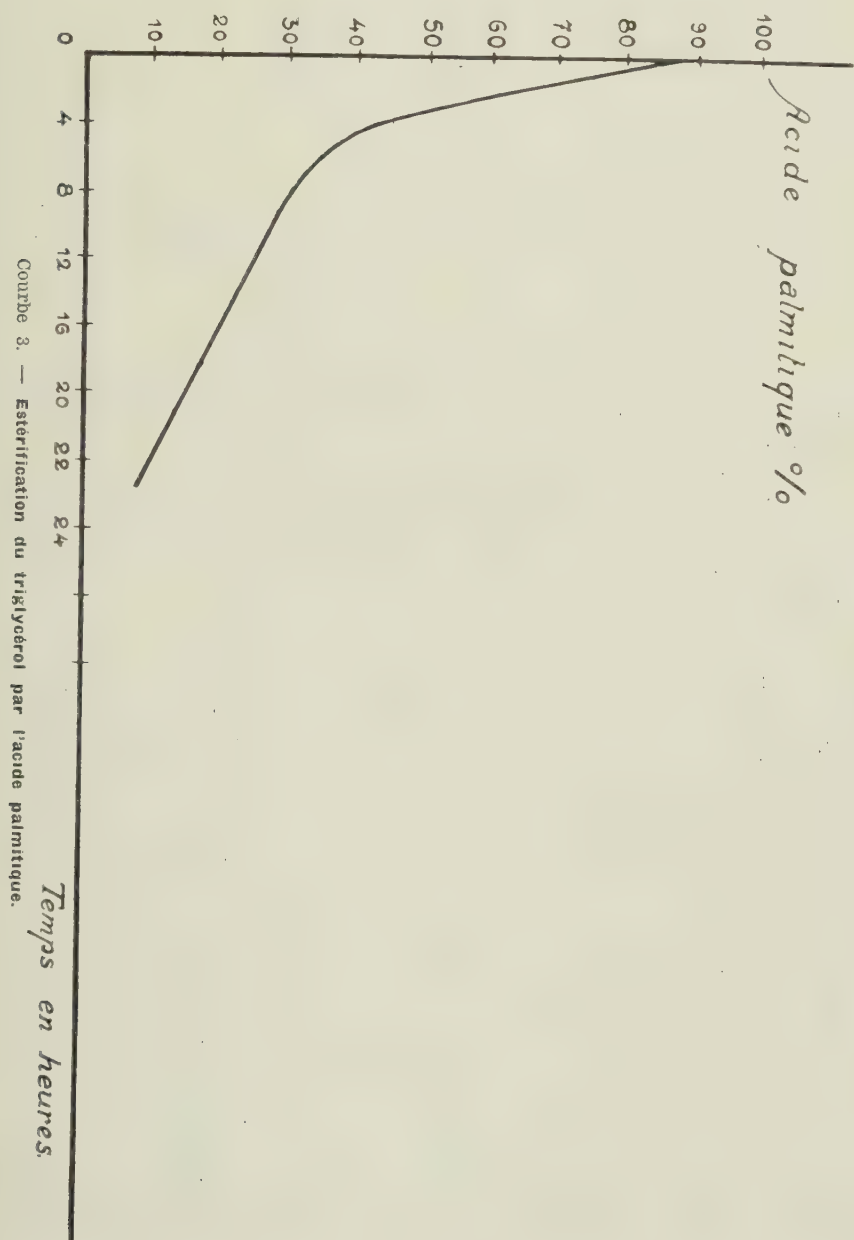
Acide palmitique 74,7 gr.

Les résultats des titrages sont donnés dans le tableau suivant.

TABLEAU III

Prélèvement	Temps	Acide Palmitique %
1	0	87,7
2	2 15 heures	59,8
3	5 50	35,76
4	9 30	26,6
5	15 05	21,35
6	22 05	12,55

Ces résultats peuvent être traduits par un graphique (courbe 3^e).



Le rendement approximatif de l'opération peut être déterminé à la manière habituelle:

Contenu final du ballon 80 gr.
 dont :
 Acide palmitique : $\frac{12,55 \times 80}{100} = 10,1$

Tétrapalmitine : $80 - 10,1 = 69,9$

Comme d'après l'équation de la réaction 166 gr. d'alcool diglycérique doivent donner 1118 gr. d'ester, 10,5 devraient nous en donner :

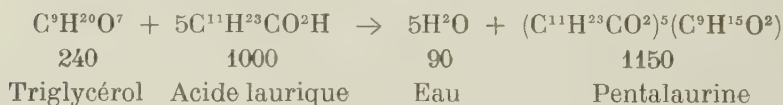
$$\frac{166}{1118 \times 10,5} = 70,7$$

Si l'on tient compte de l'alcool diglycérique distrait du mélange au cours des prélèvements, on s'aperçoit que le rendement est voisin de 100 %.

Quatrième exemple : Préparation de l'ester pentalaurique de l'alcool triglycérique

Avec l'alcool triglycérique, les choses se passent d'une façon identique.

La réaction peut s'écrire :



Nous avons mis en présence :

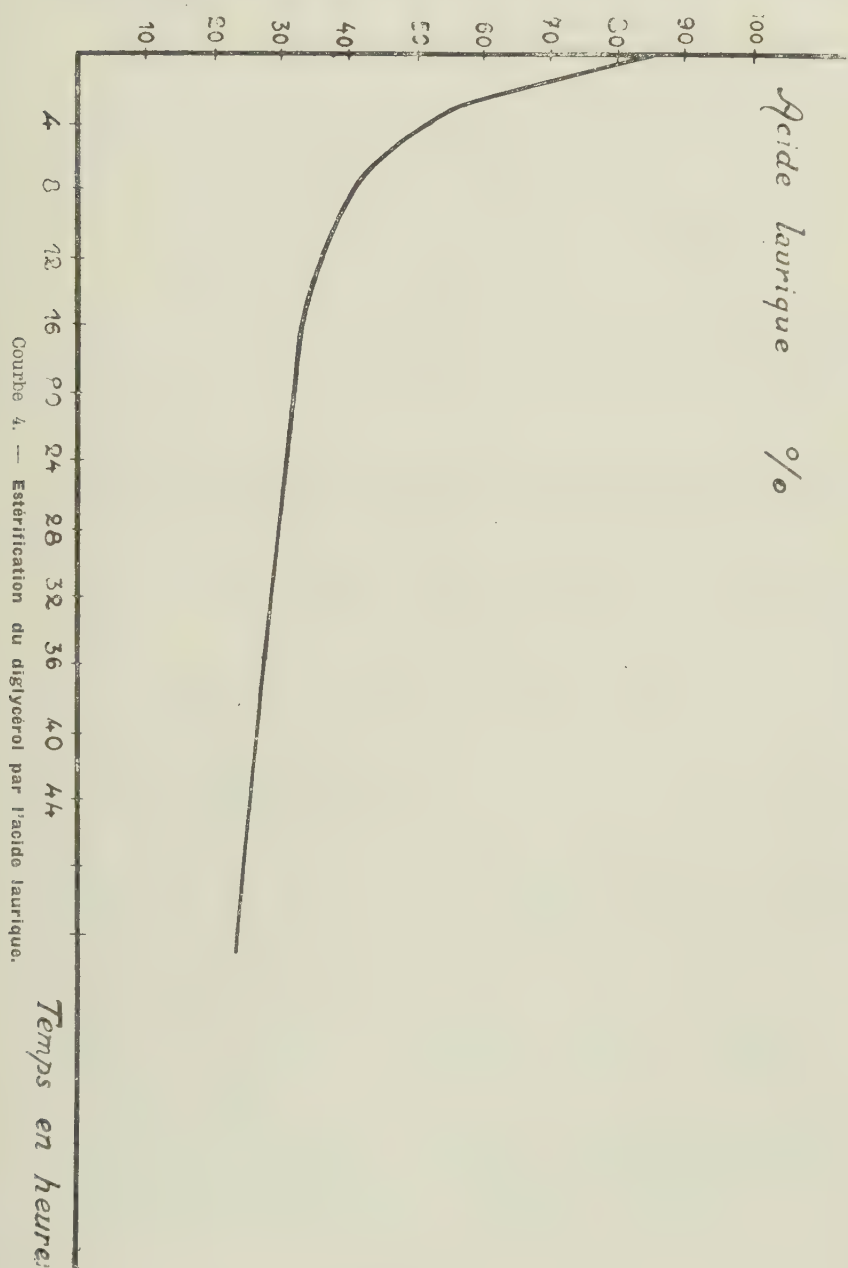
Alcool triglycérique 18 gr.
 Acide laurique 115,4 gr.

Les résultats des titrages sont donnés dans le tableau suivant :

TABLEAU IV

Prélèvement	Temps	Acide Laurique %
1	0	86,5
2	5 20 heures	43,1
3	9	42,85
4	12 30	36,2
5	19 15	32,3
6	24 25	30
7	35 30	28,42
8	44	25,8

Ces résultats peuvent être traduits par un graphique (courbe 4).



Le rendement approximatif de l'opération peut être calculé :

Contenu final du ballon 113 gr.

dont :

Acide laurique :

$$\frac{25,8 \times 113}{100} = 29,15$$

Pentalaaurine :

$$113 - 29,15 = 83,85 \text{ gr.}$$

Nous aurions dû obtenir théoriquement :

$$\frac{1150 \times 18}{240} = 86,2 \text{ g}$$

dont on peut déduire environ 1,20 correspondant aux prélèvements. Le rendement serait donc voisin de :

$$\frac{83,5 \times 100}{85} = 98,2$$

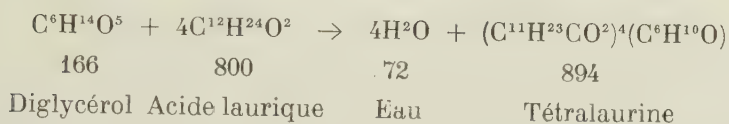
AUTRES ESTERS SATURES PREPARES

Nous avons en outre préparé l'ester tétralaurique de l'alcool diglycérique, et les esters pentaoléique, pentapalmitique et pentastéarique de l'alcool triglycérique. Nous n'avons pas suivi la marche de l'estérification, et nous nous sommes contenté d'effectuer des titrages de contrôle après un temps de chauffage suffisant. Les résultats de ces opérations sont donnés ci-après.

Il va sans dire que, dans tous les cas étudiés, l'élimination de l'acide gras en excès a été poursuivie par la méthode ordinaire et le produit décoloré à la diatomite. Cette dernière opération ne donne pas toujours de résultats parfaits, et seule une constante surveillance de la température permet l'obtention de matières grasses concrètes de couleur blanche. Nous avons obtenu ainsi un ester tétrapalmitique très peu coloré mais des difficultés matérielles ne nous ont pas permis de surveiller avec autant de soin que nous l'aurions souhaité la préparation de tous nos esters : certains sont de ce fait assez fortement colorés.

Préparation de l'ester tétralaurique de l'alcool diglycérique

La réaction peut s'écrire :



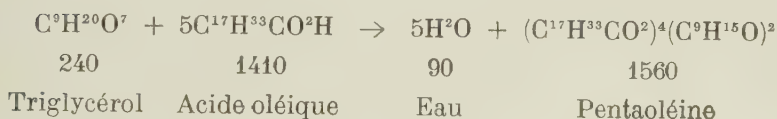
Nous avons mis en présence :

Alcool diglycérique 17 gr.
Acide laurique 110 gr.

Au bout de 40 heures de chauffage, il restait dans le ballon 100,8 gr. de produit, contenant 14,6 % d'acide laurique. La quantité d'ester obtenu était donc 86,1 gr. au lieu de 89,5 gr. que prévoit la théorie, soit un rendement de 96,3 %.

Préparation de l'ester penta-oléique de l'alcool triglycérique

La réaction peut s'écrire :



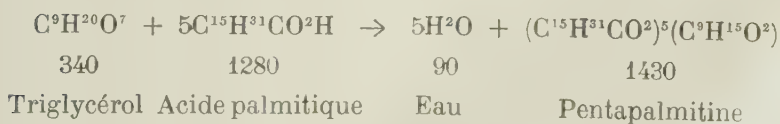
Nous avons mis en présence :

Alcool triglycérique 12 gr.
Alcool oléique 100 gr.

Au bout de 40 heures de chauffage, il restait dans le ballon environ 103 gr. de produit, contenant 24,3 % d'acide oléique. La quantité d'ester obtenu a donc atteint 77,1 gr. au lieu de 78 gr. qu'aurait permis de prévoir la théorie, et le rendement correspondant a été de 98,8 %.

Préparation de l'ester pentapalmitique de l'alcool triglycérique

La réaction peut s'écrire :



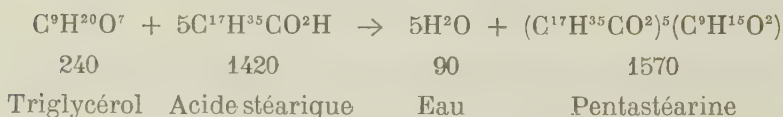
Nous avons mis en présence :

Alcool triglycérique	12 gr.
Acide palmitique	90 gr.

Au bout de 38 heures de chauffage, il restait dans le ballon 93 gr. de produit contenant 24,2 % d'acide palmitique libre. La quantité d'ester produite était donc de 70,5 gr. au lieu de 71,2 que l'on pouvait prévoir. Le rendement de l'opération a atteint 98,9 %.

Préparation de l'ester pentastéarique de l'alcool triglycérique

La réaction peut s'écrire :



Au bout d'environ 40 heures de chauffage, le ballon qui renfermait initialement,

Alcool triglycérique	12 gr.
Acide stéarique	100 gr.

ne contenait plus que 95 gr. de produit titrant 23,9 % en acide stéarique libre. La quantité d'ester atteignait 72,3 gr. au lieu de 76,5, soit un rendement de 94,5 % de la quantité théorique.

CHAPITRE IV

Propriétés des esters saturés des acides gras supérieurs et des di et triglycérol

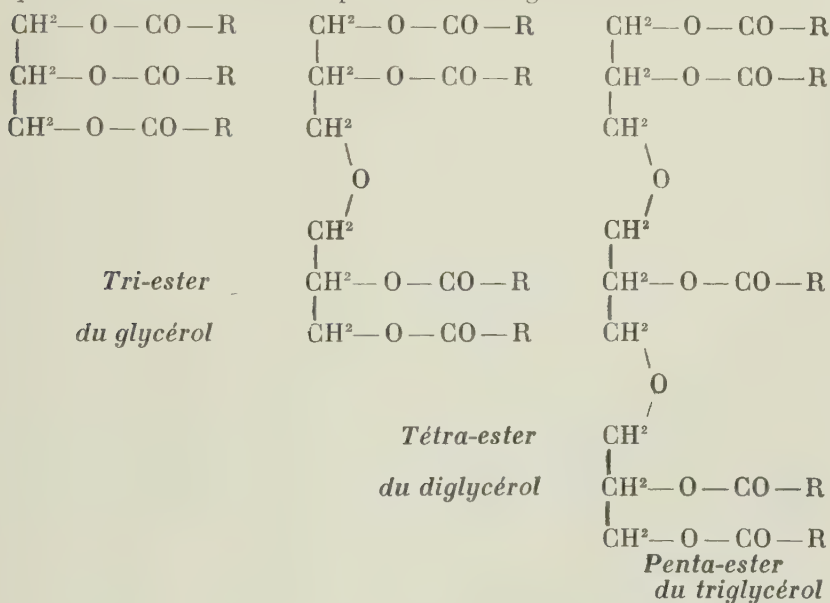
Composition des glycérides et des polyglycérides. — Etude particulière du tétrastéaryldiglycéride : Dosage de l'alcool. — Etude des autres esters.

Les corps obtenus au cours des essais décrits dans le chapitre précédent sont en principe les homologues des glycérides trisubstitués que l'on prépare dans des conditions à peu près analogues.

BERTHELOT, le premier, a obtenu par synthèse des esters de la glycérine, qu'il a caractérisés en tant qu'espèces chimiques. En particulier, il a préparé une tripalmitine, une tristéarine et une trioléine. Ces corps avaient déjà été séparés par CHEVREUL à partir des matières grasses naturelles.

Après lui, SCHEIJ a obtenu, un certain nombre de glycérides. Il n'est pas douteux que l'estérification puisse être effectuée dans de bonnes conditions, et les résultats ci-dessous le confirment jusqu'à un certain point dans le cas des alcools di et triglycérique.

Les esters de la glycérine et des alcools di et triglycérique que nous étudions ici ont pour formules générales :



« R » représente un reste d'acide gras, et de tels corps ont un poids moléculaire relativement élevé : les critères physico-chimiques utilisables pour apprécier la pureté de substances plus simples ne donnent pas ici de renseignements nets. La détermination du poids moléculaire par cryoscopie conduit à des résultats grossièrement approchés, ainsi que l'on devait s'y attendre. Quant à l'analyse élémentaire, elle permet difficilement de choisir entre les formules possibles : BERTHELOT (1) donne en un tableau les compositions correspondant aux diverses formules qu'il est possible d'adopter pour la tristéarine, et adopte finalement celle que des considérations chimiques font admettre comme la plus probable, mais la concordance des résultats expérimentaux et de la théorie n'est pas très probante, ainsi qu'il ressort des chiffres suivants.

Tristéarine

	Chiffre trouvé	Théorie
Carbone	76,3 %	76,8
Hydrogène	12,1	12,3

Encore s'agit-il de stéarines naturelles purifiées à l'extrême par DUFFY, et non des produits de synthèse obtenus par BERTHELOT lui-même ; pour ces derniers, il se borne à déclarer que la formule adoptée s'accorde avec les analyses et dit des considérations qui l'ont amené à la formule de la stéarine :

« Ces calculs, et ceux tout semblables que l'on pourrait faire
 « pour l'oléine et pour la palmitine, montrent bien quelles diffi-
 « cultés présente la détermination exacte de la formule des corps
 « gras naturels. Ces difficultés tiennent à deux causes : d'une part,
 « au poids équivalent élevé des acides gras fixes, et de l'autre
 « au nombre d'équivalents de ces acides qui peuvent entrer dans
 « la composition des corps gras neutres naturels.

« Ces causes d'incertitude ne subsistent plus si l'on étudie au
 « lieu des corps gras naturels, les combinaisons produites par
 « certains acides dont l'équivalent est beaucoup plus faible, la
 « tributyrine, la tribenzoïne, la triacétine par exemple ».

Les résultats obtenus avec ces corps sont en effet indiscutables, mais un fait demeure certain : BERTHELOT n'a pas jugé les résultats des analyses suffisants pour attribuer une formule aux matières

(1) BERTHELOT. Chimie organique, t. 2, p. 104.

grasses à gros poids moléculaire. Il a extrapolé des premiers termes de la série, bien connus, aux suivants, et cette manière d'opérer, sans grand danger lorsqu'il s'agit des esters saturés, nous paraît inapplicable lorsqu'on étudie les mono et les distéarines par exemple. Signalons, pour terminer cette longue parenthèse, que BERTHELOT attribuait à la dioléine la formule $C^{39}H^{72}O^6$, alors que la théorie conduit à $C^{39}H^{72}O^5$.

Nos premiers essais d'analyse élémentaire effectués sur les produits que nous avons préparés nous ont donné des résultats décevants, et nous avons été rapidement amenés à penser que la caractérisation des corps obtenus ne pourrait se faire avec certitude qu'en utilisant des matières premières bien connues, et en effectuant un indice de saponification. Nous avons la quasi certitude qu'en partant, par exemple d'un diglycérol et d'un acide palmitique bien définis, un indice de saponification proche du chiffre théorique caractérise le tétra-palmityl-diglycérol avec une exactitude suffisante. Il y a toujours un écart que nous attribuons à des phénomènes parasites étudiés plus loin, mais la concordance est généralement suffisante.

Nous avons également effectué dans le cas de la tétrastéarine du diglycérol, le dosage de cet alcool. Nous avons en effet préparé ce corps en assez grande quantité, ce qui nous a permis d'en distraire une certaine partie pour la mise au point de la méthode que nous avons employée. Nous avons pu ainsi, dans un des cas étudiés, montrer que les méthodes dérivées du procédé de BERTHELOT donnaient bien le produit que la théorie permet de prévoir.

Pour les différents corps préparés, nous donnons également ci-après les caractères physiques et un certain nombre de constantes, densité, point de fusion, etc...

Tétra-stéaro-diglycéride

(Ester tétra-stéarique, tétra-stéarine du-diglycérol)



Indice de saponification	187	(théorie....	182)
Poids moléculaire, par cryoscopie			
dans le benzène	1070	(théorie....	1230)
Densité à 17°	0,967		

Le tétrastéaro-diglycéride est solide à la température ordinaire. Il fond à 51°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool,

très soluble dans l'éther (42 % à 18°5), dans le benzène et l'éther de pétrole. Il présente tous les caractères d'une matière grasse concrète. Ce corps se conserve mal et rancit vite même en flacon bouché : un produit fraîchement préparé contient deux à trois pour cent d'acide libre au bout de trois à quatre jours.

Dosage de l'alcool diglycérique.

Au cours de l'étude du tétra-stéaro-diglycéride, nous avons voulu doser l'alcool dans le corps gras obtenu. Le choix d'une méthode s'est révélé assez délicat. La littérature fournit un nombre respectable de techniques qui, en théorie du moins, permettent de doser la glycérine dans ses solutions ou dans les corps gras neutres. Ces méthodes peuvent être, à une ou deux exceptions près classées en deux groupes :

a) l'alcool, en solution aqueuse, est oxydé par un excès de bichromate de potasse, en présence d'acide sulfurique. On titre ensuite cet excès.

b) les fonctions alcooliques sont estérifiées par l'anhydride acétique, et l'acide fixé est ensuite dosé.

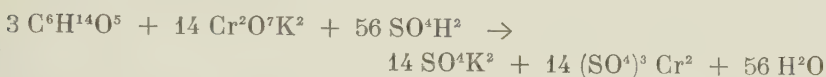
Après un certain nombre d'essais, nous nous sommes arrêté aux deux procédés suivants :

a) Dosage du diglycérol par oxydation au bichromate de potasse.

50 gr. de corps gras sont traités dans une capsule au bain-marie par 50 cm³ de lessive de soude additionnée de 100 cm³ d'alcool à 95°. Après saponification, le contenu de la capsule est amené à sec, repris par 150 cm³ d'eau distillée, et traité à l'ébullition par l'acide sulfurique dilué au quart, jusqu'à réaction acide au tournesol. On laisse bouillir une heure pour séparer les acides gras qui se rassemblent à la surface du liquide. Après refroidissement, le liquide aqueux est filtré et recueilli sans pertes dans une fiole d'Erlenmeyer de 500 cm³. Le gâteau d'acides gras est lavé deux fois à l'eau bouillante et les eaux de lavage recueillies après filtration dans le même erlenmeyer. On ajoute au liquide recueilli 0,25 gr. de sulfate d'argent et 20 gr. de litharge. On fait bouillir une heure et on laisse refroidir. On ajoute ensuite 5 cc. de solution de sous-acétate de plomb. On laisse reposer et on filtre dans une fiole jaugée de 500 cc. On complète au trait de jauge et on utilise la solution d'alcool ainsi obtenue (solution A) pour les dosages.

50 cm³ de solution A sont ensuite traités dans une fiole conique par 25 cc. d'acide sulfurique concentré et 50 cc. de solution de bichromate de potasse, à 73,55 g. par litre (1). Le mélange est porté deux heures au bain-marie. On ajoute ensuite 50 cc. d'une solution de sel de Mohr correspondant au bichromate, et on titre l'excès de sel ferreux en utilisant le ferricyanure de potassium comme indicateur.

La réaction peut s'écrire :



Donc 1 g. de bichromate correspond à

$$\frac{166 \times 3}{294 \times 14} = 0,121 \text{ g}$$

d'alcool diglycérique, et 1 cm³ de la solution employée à

$$\frac{0,121 \times 73,55}{1000} = 0,00891 \text{ g.}$$

Dans le cas de l'alcool triglycérique, on aurait :



1 gr. de bichromate correspond à

$$\frac{240}{294 \times 7} = 0,116 \text{ g.}$$

et 1 cc. de solution à

$$\frac{0,1166 \times 73,55}{1000} = 0,00857 \text{ g.}$$

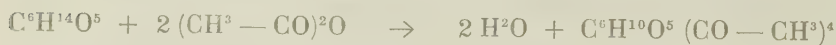
b) *Dosage de l'alcool par la méthode aux acétines.*

Un volume convenable de la solution A, (contenant environ 1,5 gr. d'alcool) est évaporé, d'abord dans une capsule au bain-marie, puis dans un ballon à large col d'environ 150 cc. à l'étuve à 110°. Lorsque le liquide est visqueux (l'eau est alors presque complètement éliminée), on ajoute dans le ballon 2,5 gr. d'acétate

(1) 1 cc. de cette solution correspond sensiblement à 0 g. 01 de glycérine.

de soude fondu et 7,5 cm³ d'anhydride acétique. On chauffe une heure au réfrigérant à reflux. On ajoute 50 cc. d'eau distillée privée de gaz carbonique et on chauffe au réfrigérant à reflux, en évitant l'ébullition jusqu'à liquide clair. On laisse refroidir, on filtre et on lave à l'eau distillée le réfrigérant, le ballon et le filtre. On recueille le liquide dans un ballon à large col de 500 cm³. Après neutralisation avec une solution de soude à 10 pour cent en présence de phtaléine, on ajoute 50 cm³ de soude N/2 et on fait bouillir une heure. On titre ensuite l'excès de soude après refroidissement par l'acide chlorhydrique N/2.

La réaction peut s'écrire :



Donc une molécule gramme de soude correspond à

$$\frac{166}{4} = 41,5 \text{ g}$$

d'alcool diglycérique et un cm³ de solution N/2 à

$$\frac{41,5}{2 \times 1000} = 0,0207 \text{ g}$$

avec l'alcool triglycérique (1) :

1 cc. de solution de soude N/2 correspond à

$$\frac{5 \times 2 \times 1000}{240} = 0,024 \text{ g}$$

Résultats. — 23 g. 970 de tétrastéarine du diglycérol ont été traités comme ci-dessus. Les deux dosages, au bichromate et aux acétines ont été effectués sur 50 cc. de la solution « A ». Les résultats suivants ont été obtenus.

Alcool diglycérique
dans la prise

Théorie	0 g, 324
Méthode au bichromate	0 g, 308
Méthode aux acétines	0 g, 304

(1) Rappelons que dans le cas de la glycérine 1 cc. correspond à

$$\frac{92}{3 \times 2 \times 1000} = 0,0153 \text{ g.}$$

Nous avons vérifié l'exactitude des méthodes sur la glycérine, le diglycérol et le triglycérol. La différence entre le chiffre théorique et les résultats expérimentaux doit être attribuée aux pertes pendant la saponification et les lavages. On peut en conclure que dans la réaction le diglycérol s'est conservé.

Tétra-palmito-diglycérider

(Ester tétra-palmitique, tétra-palmitine du diglycérol)



Indice de saponification	199	(théorie.... 200)
Poids moléculaire par cryoscopie ..	1074	(théorie.... 1118)
Densité à 17°5	0,972	
Point de fusion	52°	

Matière grasse solide à la température ordinaire. Nous avons pu en obtenir un échantillon parfaitement blanc. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'éther, l'éther de pétrole et le benzène. Rancit rapidement.

Tétra-lauro-diglycérider

(Ester tétralaunique, tétralaune du diglycérol)



Indice de saponification	251	(théorie.... 242)
Poids moléculaire par cryoscopie	849	(théorie.... 894)
Point de fusion	voisin de 35°	

Matière grasse, à consistance de beurre. Reste longtemps sur-fondue, et cristallise lentement. Par suite de la difficulté que l'on éprouve à l'obtenir aux températures ordinaires sous un état physique défini, nous n'avons pas pu en déterminer la densité.

Tétra-oléo-diglycérider

(Ester tétraoléique, tétraoléine du diglycérol)

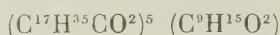


Indice de saponification	178	(théorie.... 183)
Poids moléculaire par cryoscopie ..	1168	(théorie.... 1222)
Densité (à 18°5)	0,9399	
Indice de réfraction à 18°5	1,4743	

Liquide huileux, visqueux, de couleur jaune ambrée, qui rancit rapidement.

Penta-stéaro-triglycéride

(Ester pentastéarique, pentastéarine du triglycérol)

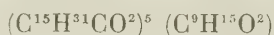


Indice de saponification	178	(théorie.... 181)
Densité à 17°	1,001	
Point de fusion	53°	
Solubilité dans l'éther à 18°	31 %	

Matière grasse, de couleur jaunâtre, solide à la température ordinaire, rancit extrêmement rapidement.

Penta-palmito-triglycéride

(Ester pentapalmitique, pentapalmitine du triglycérol)

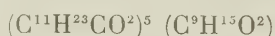


Indice de saponification	194	(théorie.... 196)
Poids moléculaire par cryoscopie ..	1074	(théorie.... 1118)
Densité à 17°	0,9811	
Point de fusion	47°	

Matière grasse, solide, de couleur jaunâtre, qui rancit rapidement.

Penta-lauro-triglycéride

(Ester pentalaurique, pentalaurine du triglycérol)

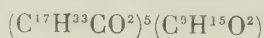


Indice de saponification	234	(théorie.... 244)
--------------------------------	-----	-------------------

Matière grasse à consistance de beurre. Point de fusion voisin de 35°. Reste longtemps surfondue, et cristallise lentement. Il est pratiquement impossible de l'obtenir, à la température ordinaire sous un état défini. Il rancit extrêmement rapidement.

Penta-oléo-triglycéride

(Ester pentaoléique, pentaoléine du triglycérol)



Indice de saponification	178	(théorie.... 180)
Poids moléculaire par cryoscopie ..	1620	(théorie.... 1560)
Indice de réfraction (à 19°5)	1,4794	

Liquide huileux, visqueux, de couleur jaune ambrée. Ce produit rancit extrêmement rapidement : au bout de huit jours, un produit neutre à l'origine contenait 8 pour 100 d'acide libre. Il nous semble que le rancissement, plus marqué avec les dérivés du diglycérol qu'avec ceux de la glycérine, devient encore plus accentué dans le cas des esters gras du triglycérol.

CONCLUSION

Nous n'avons pas obtenu des produits absolument purs : nous sommes certain que l'estérification des glycérols est toujours accompagnée de condensation de l'alcool. Les corps préparés contiennent donc des dérivés supérieurs qu'il serait quasi-impossible de séparer des esters étudiés par suite de leur grande ressemblance physique. Ces dérivés ne s'y trouvent cependant pas en forte proportion : le rendement des estérifications s'est en effet rapproché du rendement théorique, et les indices de saponification coïncident avec les chiffres prévus à cinq pour cent près au maximum. Un tel résultat est dû à la température relativement basse (entre 160 et 170°) maintenue pendant l'opération. Les condensations se produisent alors très lentement.

Dans le cas du tétra-palmito-diglycéride, la température n'a jamais dépassé 160°, et de nombreuses recristallisations nous ont permis d'obtenir un produit parfaitement blanc. En opérant, comme BERTHELOT, même en tube scellé, à 200°, les corps obtenus sont toujours colorés, et les condensations importantes. Nous estimons que le procédé décrit au chapitre VI doit permettre, en opérant dans des conditions semi-industrielles, sur des quantités importantes, d'obtenir des matières grasses dérivées des alcools di et triglycérique, pures, peu colorées, et qui présentent les caractères d'espèces chimiques définies.

QUATRIEME PARTIE

ESSAI DE PREPARATION DES MONO - ESTERS RESULTATS OBTENUS LA POLYMERISATION DES HUILES

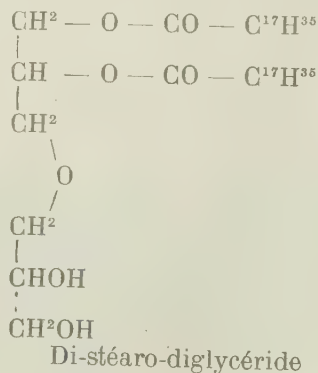
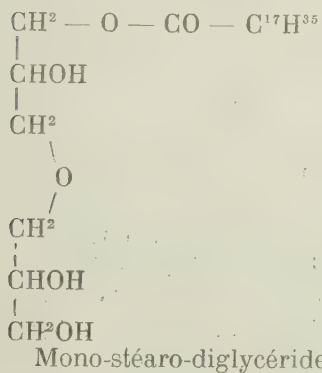
CHAPITRE VII

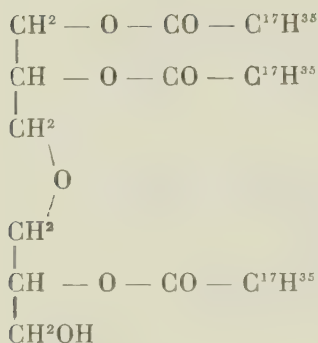
Essai de préparation des esters non saturés des acides gras et des alcools di et triglycérique

Méthode de préparation. (Préparation du mono-stéaryl-diglycéride)
Propriétés. — Le corps obtenu est un mélange. — Mécanisme de
l'estérification des glycérines par les caides gras.

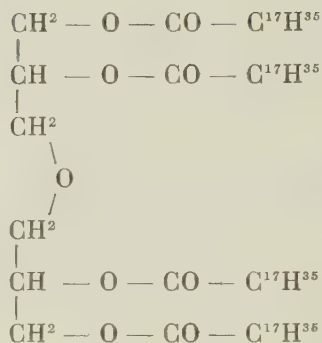
L'alcool diglycérique possède dans sa molécule quatre fonctions « alcool » ; il doit donc donner, outre le tétra-ester, saturé, un mono, un di, et un tri-ester, possédant respectivement trois, deux et une seule fonction « alcool » libres.

On obtiendrait, par exemple, avec l'acide stéarique, les dérivés suivants :





Tri-stéaro-Diglycérider



Tétra-stéaro-diglycérider

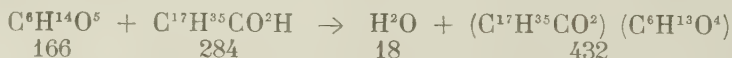
De même, l'alcool triglycérique peut donner un penta-ester saturé, et quatre esters non saturés.

De ces différents corps, les plus faciles à préparer par réaction directe devraient être les mono-esters, tant de l'alcool diglycérique que de l'alcool triglycérique : nous avons essayé de les obtenir par le procédé décrit ci-après, et que de nombreux auteurs ont déjà employé depuis BERTHELOT pour préparer les mono-esters de la glycérine. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette méthode ne mérite pas le crédit qu'on lui accorde généralement.

Méthode de préparation. — Préparation du mono-stéaryl-diglycérider.

Il était normal de les préparer de la même façon que les esters saturés, en remplaçant l'excès d'acide par un excès d'alcool.

Nous avons essayé d'obtenir par cette méthode l'ester mono-stéarique du diglycérol. La réaction théorique pourrait s'écrire comme suit :



Nous avons donc chauffé au bain d'huile, dans un ballon et en atmosphère d'azote :

alcool diglycérique	50 gr.
acide stéarique	50 gr.

La température était maintenue aux environs de 165°. Lorsqu'une prise d'essai nous a montré qu'il n'existait plus d'acide libre dans le mélange, l'opération a été arrêtée. Le ballon contenait alors une matière grasse surnageant l'alcool diglycérique résiduel. Ce dernier a été éliminé par lavage à l'eau distillée chaude dans une capsule : par refroidissement, l'ester donne un gâteau solide qui est séché, d'abord au papier filtre, puis à l'étuve.

Propriétés. - Nous ne doutons pas d'avoir obtenu la mono-stéarine du diglycérol. Le produit de l'opération était solide, jaune pâle, d'aspect cireux, à cassure conchoïdale, soluble dans l'éther, mais émulsionnable dans l'eau avec laquelle il donne une pâte blanche.

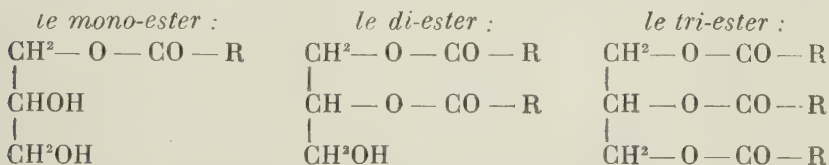
Au point de vue chimique, nous avons effectué les déterminations suivantes :

	Mesuré	Théorique
Poids moléculaire	1277	432
Indice de saponification	157	130
Indice d'hydroxyle (1)	252	402

Il y a donc discordance complète entre les résultats prévus et les chiffres trouvés. Il était intéressant d'en déterminer les causes, mais nous avons au préalable tenu à vérifier les méthodes de préparation, et nous avons préparé dans les mêmes conditions que ci-dessus l'ester du triglycérol. Les résultats ont confirmé l'existence d'un phénomène parasite systématique pouvant se rattacher à deux causes possibles :

1° Il se forme, en même temps que le mono-ester des polyesters.

2° Il y a condensation de l'alcool. Le faible indice d'hydroxyle obtenu est en faveur de cette seconde hypothèse, mais elle ne suffirait pas à expliquer les indices de saponification et les poids moléculaires anormalement élevés que fournissent les mesures. Nos expériences nous ont montré que les deux phénomènes coexistaient et qu'ils se produisaient également lorsque la glycérine en excès est chauffée avec un acide gras. Les diverses méthodes directes employées depuis BERTHELOT pour la préparation des mono-esters de la glycérine et des acides gras supérieurs fournissent en réalité des mélanges comprenant :



et les dérivés analogues que peuvent donner l'alcool diglycérique d'abord, puis les polyglycérols supérieurs.

(1) Déterminé par la méthode de E. ANDRÉ. Cf. Rivals, Margaillan et Padova, p. 209.

Nous avons à ce moment abandonné le diglycérol pour étudier l'estérification de la glycérine.

Mécanisme de l'estérification des glycérides par les acides gras

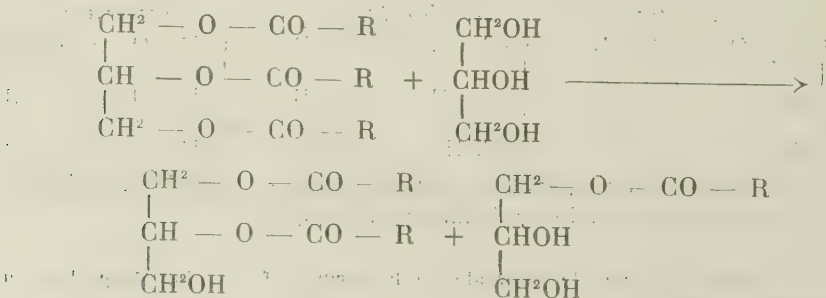
Imaginons que nous traitions (ainsi que nous l'avons d'ailleurs fait) la glycérine en excès par l'acide stéarique, dans un bécber, vers 230°. Que se passera-t-il ?

Tout d'abord, on observe deux couches superposées, l'acide à la partie supérieure, l'alcool au fond. La réaction d'estérification est régulière. Des bulles montent lentement vers la surface, et peu à peu le volume de l'alcool diminue. Lorsque le liquide surnageant ne contient plus d'acide libre (ce qui se produit au bout de 6 à 8 heures) l'analyse montre que ce liquide est constitué par de la tristéarine à peu près pure. Nous avons obtenu en effet les résultats suivants :

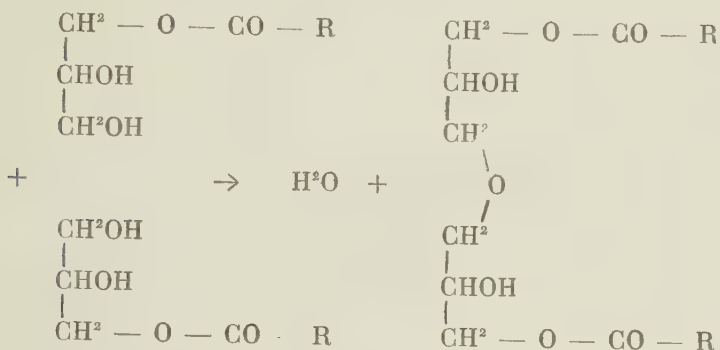
	Trouvé	Théorie pour la tristéarine
Indice de saponification	186	189
Glycérine (dosée) par la méthode au bichromate (pour 100 gr. de matière grasse)	10,75	10,32

Ce résultat, en apparence paradoxal, peut s'expliquer simplement : Nous avons introduit dans le bécber un excès de glycérine, mais au sein de la couche surnageante d'acide, là où se produit la réaction, nous avons un excès, non pas de glycérine peu soluble, mais d'acide stéarique. *Le tri-ester se formera à l'exclusion du mono et du di-ester.*

Si nous prolongeons le chauffage, l'excès d'alcool réagira ensuite sur la tristéarine et nous obtiendrons de la di et de la monostéarine :



Il y aura alcoolyse. En même temps, par élimination d'eau, nous aurons condensation de la glycérine et production des polyglycérols. Il se produira par exemple la réaction :



Ceci explique l'abaissement de l'indice d'hydroxyle.

Nous avons tenté de vérifier ce qui précède. Le premier point (production du tri-ester) ne soulevait pas de difficulté et nous estimons suffisants les résultats donnés plus haut. Il était plus délicat de mettre en évidence la condensation. Le dosage de la glycérine, simultanément par les deux méthodes classiques, au bichromate et à l'acétine ne donne guère de résultats utilisables. La séparation de l'alcool par saponification est très délicate et les causes d'erreur nombreuses. Les produits étudiés renferment par ailleurs de petites quantités de corps parasites venant d'une légère décomposition par la chaleur, et qui troublent les essais. Nous avons donc tenté de mettre directement en évidence les polyglycérols produits par chauffage des acides gras en présence de glycérine dans une série d'expériences qui seront décrites au chapitre suivant.

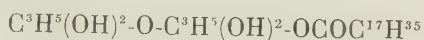
CHAPITRE VIII

Expériences complémentaires : la polymérisation des huiles

1^{re} expérience. — Obtient-on à chaud, par action de l'acide de stéarique sur la glycérine en excès, la monostéarine correspondante ?

La plupart des auteurs, adoptant les vues de BERTHELOT et SCHEU, sont affirmatifs : ils préparent ainsi les divers mono-esters de la glycérine. Il a y toutefois une note discordante.

HUNDESHAGEN (1), chauffant pendant plusieurs jours de la glycérine avec l'acide stéarique, obtient une mono-stéaryl-diglycérine, de formule



Bien que cette formule ne paraisse pas devoir être retenue, il y a là un fait intéressant, que nous avons cherché à vérifier.

Nous chauffons la glycérine en excès, vers 220-230°, avec de l'acide stéarique, pendant plusieurs jours. Le produit obtenu (indice de saponification : 147) est séparé de la glycérine restante. Cette dernière n'a pas été modifiée par le chauffage, à part un léger jaunissement : son indice de réfraction est en effet 1,474 à 18°, chiffre normal.

La matière grasse obtenue est traitée comme suit, pour séparer l'acide de l'alcool : Nous chauffons à l'ébullition, pendant plusieurs heures, cette matière grasse avec une lessive de baryte.

Cette opération est effectuée en milieu aqueux pour éviter les surchauffes qui pourraient entraîner des oxydations ou des condensations. Le magma obtenu est desséché au bain-marie, puis nous le pulvérisons et nous l'épuisons, d'abord à l'eau froide, et ensuite à l'ébullition. Les eaux de lavage, séparées du savon formé, sont filtrées, concentrées, et la baryte précipitée par le gaz carbonique à l'état de carbonate de baryum. Une partie de l'alcali reste en solution, mais après filtration, il est aisé de s'en débarrasser en traitant la liqueur, à chaud, par la quantité juste nécessaire

(1) HUNDESHAGEN, J. prakt. Chem. (2), 28, 219, cité par WURTZ, Dictionnaire 2^e supplément, t. 4, p. 822.

d'acide sulfurique dilué (1). Après une nouvelle filtration, le liquide est traité à l'ébullition par une pincée d'oxyde de plomb, décoloré au noir, filtré, puis concentré, d'abord au bain-marie, ensuite dans le vide, à froid, en présence d'anhydride phosphorique (2). On obtient finalement un liquide visqueux, d'indice de réfraction.

$$n(18^{\circ}) = 1,479$$

au lieu de 1,474 pour la glycérine, et la distillation permet d'en extraire environ 60 pour 100 de glycérine, et 20 à 25 pour 100 d'alcool diglycérique ; il reste dans le ballon un résidu relativement important de polyglycérols. Le résultat est donc net : l'estérification de la glycérine par l'acide stéarique est accompagnée de condensation de l'alcool uni à l'acide, *et nous nous trouvons ainsi en présence d'un nouveau procédé de préparation des polyglycérols.*

2^e expérience. — Le chauffage de l'acide stéarique avec un excès d'alcool diglycérique donne-t-il bien le mono-stéaro-diglycéride ?

Nous avons chauffé comme plus haut vers 220-230° parties égales de diglycérol et d'acide stéarique. L'indice de saponification du produit obtenu atteint 174 (chiffre théorique: 130). Nous avons séparé à nouveau l'acide et l'alcool par la méthode déjà décrite. L'alcool ainsi obtenu a un indice de réfraction élevé :

$$n(18^{\circ}5) = 1,494$$

au lieu de 1,489 pour l'alcool diglycérique. Si on le distille dans le vide, on obtient d'abord environ 30 % d'alcool diglycérique, puis une petite quantité de produits visqueux (tri et tétraglycérol). Quand la décomposition s'amorce, il reste dans le ballon une quantité importante de polyglycérols supérieurs solides.

La réaction d'estérification initiale a donc été accompagnée de condensation de l'alcool, mais ce phénomène s'est strictement limité à l'alcool combiné ; en effet :

1° Le diglycérol en excès n'est pas modifié ; il conserve son indice de réfraction normal, et distille dans les conditions ordinaires.

(1) CHEVREUL a employé, pour la préparation de la glycérine, une méthode analogue. (Recherches sur les corps gras, p. 357).

(2) Nous avons vérifié que ce mode opératoire ne risquait pas d'entraîner de condensation des alcools. La même technique appliquée à des huiles végétales nous a toujours donné de la glycérine.

2° Si l'on sépare l'acide stéarique du savon de baryte, on constate que ses caractères d'identité n'ont pas varié.

3° **expérience.** — Notre mode opératoire (estérification en vase ouvert, et avec barbotage d'un gaz inerte) pouvait somme toute être cause de la condensation. Nous avons tenté de préparer la monostéarine du diglycérol suivant la technique employée par BERTHELOT pour l'obtention de la monostéarine de la glycérine, technique que nous donnons ci-dessous :

« La monostéarine s'obtient en chauffant à 200° pendant
« trente-six heures, dans un tube fermé à la lampe, parties égales
« de glycérine et d'acide stéarique. Après refroidissement, on ouvre
« le tube, dans lequel aucun gaz ne s'est développé, et l'on sépare
« la couche solide qui surnage de l'excès de glycérine. Cette couche
« solide renferme le composé neutre et l'excès de l'acide gras
« non combiné. On l'introduit dans un ballon, on la fond, on y
« ajoute un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, et on maintient
« le tout à 100° pendant un quart d'heure. L'excès d'acide stéari-
« que s'unit complètement à la chaux dans ces conditions, tandis
« que la stéarine est respectée. Cela fait, on épuise par l'éther
« bouillant et l'on évapore ce dissolvant qui fournit la monos-
« téarine ».

Nous avons donc chauffé, en tube scellé, 15 gr. d'alcool diglycérique et 15 gr. d'acide stéarique, en respectant le mode opératoire ci-dessus, et après élimination totale de l'acide libre résiduel (1), nous avons déterminé l'indice de saponification du corps gras neutre obtenu. Cet indice a atteint 174 au lieu de 130, chiffre théorique prévu. La faible quantité de glycéride gras obtenue ne nous a pas permis de séparer et d'identifier l'alcool, mais il ne nous reste aucun doute : le procédé de BERTHELOT fournit d'abord de la tristéarine, puis de la mono et de la distéarine, mais l'alcoololyse s'accompagne à ce moment d'une condensation de la glycérine.

4° **expérience.** — **La condensation doit-elle être attribuée à un chauffage exagéré au cours de l'estérification ?**

Tous nos essais nous ont montré que les aptitudes réactionnelles de la glycérine étaient très faibles aux températures inférieures à 155-160°. Nous avons estérifié à cette dernière température l'acide stéarique en présence d'un excès de glycérine, en atmosphère d'azote.

(1) Cf. Note (1), p. 62.

L'estérification a été suivie de saponification par la lessive de baryte, et les alcools obtenus ont été distillés : ils contenaient entre 15 et 20 pour cent de diglycérol, et une forte proportion de polyglycérines supérieures.

Le phénomène paraît donc général, et il nous semblait curieux qu'à une seule exception près, il n'ait pas été mentionné dans des travaux scientifiques. Nous avons effectué quelques recherches bibliographiques, et notre attention s'est portée sur deux documents :

a) SALWAY (1) étudie le phénomène de « polymérisation des huiles » surtout net dans le cas des huiles siccatives, huile de lin et huile de bois de Chine. Il attribue les modifications des propriétés physiques que produit le chauffage à deux causes : des acides mis en liberté se condensent avec les liaisons non saturées de l'huile; les groupes hydroxyles de la glycérine ainsi libérés permettent la formation d'un polyglycérol. Si le premier phénomène peut être indirectement mis en évidence, par suite de la diminution de l'indice d'iode, SALWAY est moins certain du second, et il écrit :

« En ce qui concerne le second stade de la polymérisation, « c'est-à-dire la condensation du radical glycéryle, les preuves sont « moins convaincantes. Le glycérol obtenu à partir d'une huile « polymérisée devrait contenir des polyglycérols : on n'a pu, jus- « qu'ici obtenir une preuve directe de cette polymérisation. On « sait cependant que les glycérides contenant des groupes hydroxy- « les libres, (tels que les soit-disant monoglycérides) chauffés à « des températures élevées, se modifient rapidement avec élimi- « nation d'eau. Ainsi la monoacétine perd de l'eau et est trans- « formée en polyacétine (diacétyl-glycide) à une température rela- « tivement basse. L'auteur a observé une transformation similaire « avec la monostéarine. Si la monostéarine est chauffée à 180° « pendant plusieurs heures, la quantité d'hydroxyle libre est con- « sidérablement réduite comme le prouve la détermination de « l'indice d'acétyle du produit.

« De nombreuses preuves montrent donc que la réaction « décrite plus haut peut se produire dans les conditions où s'ef- « fectue la polymérisation des huiles. L'auteur reconnaît cepen- « dant que la vérification de cette théorie est nécessaire ; en par-

(1) SALWAY. Soc. of chem. Ind. vol. 39 (1920), p. 324 T.

« ticulier, il faudrait vérifier la formation de polyglycérols pendant la polymérisation, avant que la théorie puisse être acceptée sans réserve.

Nous avons assez longuement cité SALWAY, car notre méthode de séparation des alcools polyglycériques par distillation nous a justement permis d'obtenir la preuve directe qu'il réclame. Avant d'exposer les résultats de nos essais, nous citerons un second travail qui montre que les transformations de la glycérine ont été souvent observées.

b) EIBNER (1), dans son ouvrage « *Das Oeltrocknen* », rappelle les expériences de R. WILLSTATTER et MADINAWERTIA qui ont dosé la glycérine dans des films de peinture plus ou moins anciens, et ont obtenu en particulier les résultats suivants :

	Age du film	Glycérine pour 100 en 1929
Huile de lin fraîche.....		10,5
Huile d'huile de lin datant de 1920	9 ans	8,7
Film d'huile de lin datant de 1907	22 ans	7,0

Ce phénomène, que l'auteur ne s'explique pas très nettement deviendrait au contraire normal en admettant qu'à la longue le phénomène de polymérisation pressenti par SALWAY, et que nous allons maintenant étudier tend à se poursuivre.

5^e expérience. — Le phénomène de condensation se produit-il au cours de la cuisson des huiles ?

D'après SALWAY, le phénomène qu'il décrit se produirait avec toutes les huiles, même formées de triglycérides, mais il est surtout net avec les huiles siccatives, huile de tung ou huile de lin.

(1) EIBNER. *Das Oeltrocknen*, Berlin, 1930.

Nous avons cherché à le vérifier sur deux huiles de lin cuites servant à la préparation des peintures, et provenant des magasins de la Marine. La première, dite « huile de lin incolore » était assez fortement acide (5 pour 100) ; elle était très siccative, et donnait rapidement un enduit brillant, sec, après application sur du bois. Nous en avons extrait l'alcool par la méthode décrite plus haut. L'indice de réfraction du produit obtenu a atteint 1,478, au lieu de 1,474 pour la glycérine ; à la distillation, nous avons recueilli environ 15 pour 100 de diglycérol et il restait dans le ballon un résidu de polyglycérines.

Le deuxième échantillon, de qualité inférieure, avait une acidité plus faible (0,8 pour 100), et n'a pu être utilisé comme vernis : l'enduit qu'il a donné est resté liquide et poisseux pendant plusieurs semaines. Il ne nous a pas été possible d'en extraire d'autre alcool que la glycérine, ainsi que l'indice de réfraction le faisait d'ailleurs prévoir : malgré des dessications poussées à chaud ou à froid dans le vide en présence d'anhydride phosphorique, cet indice n'a pas dépassé 1,474.

La première huile étudiée nous a donc fourni une confirmation directe de la théorie de SALWAY, mais l'étude de la seconde nous conduit à nous demander si les propriétés siccatives des huiles de lin ne sont pas liées à leur degré de condensation, condensation qui serait obtenue par cuisson dans des conditions convenables d'une huile de lin acide. Ceci sort évidemment de notre sujet ; aussi nous bornerons-nous à soumettre cet aspect du problème aux techniciens. Il serait également intéressant de séparer les alcools qui peuvent encore exister dans une peinture appliquée depuis longtemps. Nos essais sur ce terrain ne nous ont donné aucun résultat concluant, et nous avons dû les abandonner, faute d'une matière première bien définie.

CONCLUSIONS

Les expériences que nous avons effectuées nous ont amené aux résultats suivants :

1° Nous avons mis au point un nouveau procédé de préparation des premiers termes de la série des polyglycérols. La déshydratation catalytique de la glycérine en présence du sulfate de soude, à chaud, nous permet d'effectuer sans complications exagérées la séparation par distillation sous vide poussé des premiers termes de la série, et présente ainsi un progrès net par rapport à la méthode de RANGIER, qui emploie une technique chimique de séparation.

2° Nous avons préparé :

- le monoformal,
- le diformal,
- la monochlorhydrine,
- la dichlorhydrine,
- la tétrastéarine,
- la tétrapalmitine,
- la tétraoléine,
- la tétralaurine *du diglycérol*,
- la pentastéarine,
- la pentapalmitine,
- la pentaoléine,
- la pentalaurine *du triglycérol*.

Nous avons établi que le diglycérol préparé par le procédé que nous indiquons, pouvait être représenté par une formule linéaire. Nous en avons précisé les propriétés physiques et chimiques.

3° Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, par l'estérification directe de la glycérine, en présence d'un excès d'acide gras, les triglycérides correspondants, conformément aux idées émises par BERTHELOT. Le diglycérol et le triglycérol se comportent de la même manière.

Si, en revanche, l'alcool est en excès, les réactions sont beaucoup plus complexes, et ne conduisent pas, comme l'affirment de

nombreux auteurs, au mono-ester correspondant : on obtient tout d'abord le tri-ester (dans le cas de la glycérine), puis il y a alcoolyse, production du di et du mono-ester, avec condensation d'une partie de la glycérine unie à l'acide gras. Il en est de même avec les polyglycérols.

4° Nous avons mis en évidence la production de polyglycérols dans un échantillon d'huile de lin cuite, et nous pensons que ce phénomène joue un rôle important dans le processus de transformation des huiles siccatives.

Les résultats qui précèdent ne peuvent, à notre avis, que représenter l'amorce de recherches plus poussées. A une époque que l'on a pu appeler « l'âge des plastiques », l'étude des condensations de la glycérine ne peut laisser aucun chimiste indifférent : les glyptals deviennent des produits industriels courants, et dans leur préparation les phénomènes que nous décrivons se produisent à coup sûr.

Dans l'étude qui précède, de caractère scientifique, nous ne nous sommes guère étendu sur le durcissement des huiles siccatives. Nous pensons cependant qu'à côté de l'acidification et de l'oxydation, la condensation de l'alcool joue un rôle important, et que dans bien des cas, le rôle du siccatif est de servir à la fois de catalyseur d'oxydation et de déshydratation : les peintures « sècheraient » réellement. Nous estimons que la technique des peintures et des vernis tirerait de l'étude de ces réactions un bénéfice certain. Nous serons heureux si, au terme de notre travail, nous pouvons attirer sur ces problèmes l'attention de futurs chercheurs.

BIBLIOGRAPHIE

Nous avons utilisé les ouvrages généraux suivants, qui ne sont pas toujours l'objet, dans le texte, d'une référence particulière :

GRIGNARD. — *Traité de chimie organique* (en cours d'édition). Paris 1936 et années suivantes.

MOUREU. — *Notions fondamentales de chimie organique*. Paris, 1928.

WURTZ. — *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*.

CHEVREUL. — *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Paris 1823.

BERTHELOT. — *Thèse de doctorat ès-sciences physiques*, Paris 1854.

BERTHELOT. — *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris 1860.

JEAN. — *Chimie analytique des matières grasses*, Paris 1892.

LEWKOWITSCH. — *Technologie et analyse chimique des huiles, graisses et cires*. Adaptation française par BONToux, 1^{re} édition, t. I et II, Paris 1916-1918 ; 2^e édition, t. I, Paris 1929.

MANGRANE. — *Chimie analytique et physiologie des huiles et graisses animales et végétales*. Edition française, Paris 1933.

RIVALS, MARGAILLAN et PADOVA. — *Matières grasses et industries dérivées*, Paris 1934.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
PREMIERE PARTIE	
Mise au point d'une méthode pratique de préparation des alcools di et triglycérique	19
<i>Chapitre I.</i> — Etude d'une méthode nouvelle d'obtention des alcools polyglycériques	19
<i>Chapitre II.</i> — Méthode de préparation des alcools di, tri et tétraglycérique	25
DEUXIEME PARTIE	
Propriétés physiques et chimiques des alcools di et triglycérique.	33
<i>Chapitre III.</i> — Caractères physiques d'identification	34
<i>Chapitre IV.</i> — Contribution à l'étude chimique des alcools di et triglycérique	39
TROISIEME PARTIE	
Préparation des esters des alcools di et triglycérique et des acides gras	55
<i>Chapitre V.</i> — Méthodes de préparation des esters saturés des acides gras et des alcools di et triglycérique	58
<i>Chapitre VI.</i> — Propriétés de ces esters	73
QUATRIEME PARTIE	
Essai de préparation des mono-esters. Résultats obtenus. La polymérisation des huiles	83
<i>Chapitre VII.</i> — Essai de préparation des esters non saturés	83
<i>Chapitre VIII.</i> — Expériences complémentaires. La polymérisation des huiles	89
CONCLUSIONS	95
BIBLIOGRAPHIE	97

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Emploi des spectres de rayons X
à l'étude de la structure des lipides

Vu et approuvé,

Marseille, le 12 Septembre 1939

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Marseille :
G. CORROY

Vu et permis d'imprimer,

Aix, le 15 Septembre 1939

Le Recteur :
E. GAU

MARSEILLE
IMPRIMERIE MARSEILLAISE

39, RUE SAINTE, 39

—
1940

